This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Stanford University Libraries
3 6105 000 694 081

LIBRARY OF THE
Leland Stanford Junior University

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXI.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXI.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDDREISSIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

A. 14429.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXI.

Fünftes Heft.

		Seite
I.	R. Bunsen. Ueber das Dampfcalorimeter	1
II.	M. Schumann. Ueber die Compressibilität wässeriger Chloridlösungen	14
III.	K. Olszewski. Ueber die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs	58
IV.	W. Müller-Erzbach. Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung	75
V.	W. Brockmann. Beobachtungen an Orgelpfeifen	78
VI.	J. Friess. Einfache Regel zur Bestimmung der isochromatischen Curven in einaxigen Krystallplatten bei beliebiger Neigung der Axe gegen die Oberfläche	90
VII.	F. Kohlrausch. Ueber die Correctionen bei einer Winkelmessung mit Spiegel und Scala	95
VIII.	S. Kalischer. Ueber die Erregung einer electromotorischen Kraft durch das Licht und eine Nachwirkung desselben im Selen	101
IX.	J. Elster und H. Geitel. Ueber die Electrisirung der Gase durch glühende Körper	109
X.	E. Pfeiffer. Ueber eine Abänderung des Kohlrausch'schen Sinusinductors	127
XI.	H. Lorberg. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Boltzmann zu meiner Kritik zweier Aufsätze von Hertz und Aulinger	131
XII.	O. Mund. Zur Polbestimmung der Influenzmaschine	138
XIII.	L. Boltzmann. Einige kleine Nachträge und Berichtigungen	139
XIV.	W. Voigt. Ueber die Einwände von Hrn. R. T. Glazebrook gegen meine optischen Arbeiten	141

Geschlossen am 15. März 1887.

Sechstes Heft.

I.	R. Emden. Ueber die Dampfspannungen von Salzlösungen	145
II.	M. Planck. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie. Zweite Abhandlung: Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen	189

Seite

III. C. R. Schulze. Ueber den Gehalt einiger Salze an Krystallwasser 204
IV. W. Voigt. Zur Theorie des Lichtes für absorbirende isotrope Medien 233
V. C. L. Weber. Ueber das galvanische Leitungsvermögen von Amalgamen 243
VI. A. Koepsel. Bestimmung magnetischer Momente und absoluter Stromstärken mit der Wage 250
VII. W. König. Magnetische Untersuchungen an Krystallen . 273
VIII. R. Clausius. Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Lorberg in Bezug auf dynamoelectrische Maschinen . . . 302
IX. A. Foeppl. Die Electricität als elastisches Fluidum . . . 306
X. K. Wesendonck. Ueber die Abwesenheit einer polaren Differenz beim Funkenpotential 319
XI. G. Meyer. Notiz über den Brechungsquotienten des Eises 321
XII. E. Ketteler. Zur Dispersion des Steinsalzes 322
XIII. W. Voigt. Bemerkungen zu Hrn. W. Wernicke's Beobachtungen über die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes 326
XIV. F. Braun. Ueber die Abnahme der Compressibilität von Chlorammoniumlösung mit steigender Temperatur 331
XV. A. Oberbeck. Ueber die Bezeichnung der absoluten Maasssysteme 335

Geschlossen am 15. April 1887.

Siebentes Heft.

I. A. Oberbeck. Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten und ihre Beziehungen zur Molecularphysik . . . 337
II. D. Goldhammer. Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle 360
III. — Ueber die Theorie des Hall'schen Phänomens 370
IV. V. v. Lang. Messung der electromotorischen Kraft des electrischen Lichtbogens. II. 384
V. W. Häberlein. Ueber die Beziehungen der electrischen Grössen und den Nutzeffect von Secundarelementen . . . 393
VI. H. Hertz. Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen . 421
VII. R. Nahrwold. Ueber Luftelectricität 448
VIII. W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Beryll und Bergkrystall 474
IX. Ed. Natanson. Ueber die Abkühlung der Kohlensäure bei ihrer Ausdehnung 502
X. Fr. Koláček. Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Rob. v. Helmholtz: „die Aenderungen des Gefrierpunktes etc.“ . 526
XI. V. Dvořák. Bemerkungen zu der Mittheilung von F. Neesen „Akustische Beobachtungen“ 536
XII. A. Schrauf. Ueber das Molecül des krystallisirten Benzols 540

Seite

XIII. H. Hertz. Nachtrag zu der Abhandlung über sehr schnelle electrische Schwingungen 543
XIV. W. Voigt. Berichtigung 544

Geschlossen am 15. Mai 1887.

Achtes (a) Heft.

I. E. Warburg. Ueber das Kathodengefälle bei der Glimmentladung 545
II. F. Kohlrausch. Bestimmung der Selbstinduction eines Leiters mittelst inducirter Ströme 594
III. — Ueber die Herstellung sehr grosser, genau bekannter electrischer Widerstandsverhältnisse und über eine Anordnung von Rheostatenwiderständen 600
IV. — Ueber die Berechnung der Fernwirkung eines Magnets . 609
V. F. Himstedt. Nachtrag zu meiner Ohmbestimmung . . 617
VI. O. Grotrian. Einfache Methode, ein Galvanometer zu graduiren 624
VII. O. Wiener. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen 629
VIII. — Ueber die Verwendung der durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten Metallschichten bei metall-optischen Untersuchungen 673
IX. L. Weber. Zur Theorie des Bunsen'schen Photometers . 676
X. W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Beryll und Bergkrystall 701
XI. C. Pulfrich. Das Totalreflectometer 724
XII. — Einfluss der vorderen Prismenfläche bei der Wollaston'schen Methode auf den Neigungswinkel der Grenzlinie gegen die Verticale 734

Geschlossen am 1. Juni 1887.

Achtes (b) Heft.

I. A. v. Ettingshausen. Ueber eine neue polare Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme in gewissen Substanzen 737
II. W. Nernst. Ueber die electromotorischen Kräfte, welche durch den Magnetismus in von einem Wärmestrome durchflossenen Metallplatten geweckt werden 760
III. L. Boltzmann. Ueber die Wirkung des Magnetismus auf electrische Entladungen in verdünnten Gasen 789
IV. A. Oberbeck u. J. Bergmann. Beobachtungen über die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle mit Hülfe der Inductionswage 792
V. A. Oberbeck. Zur Theorie der Inductionswage 812
VI. E. Pfeiffer. Beobachtungen über die galvanische Leitungsfähigkeit reinen Wassers und über seinen Temperaturcoëfficienten insbesondere 831
VII. F. Braun. Ueber das electrische Verhalten des Steinsalzes 855
VIII. C. Bender. Studien über Salzlösungen 872

		Seite
IX.	E. Riecke. Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroëlectricität	889
X.	F. Richarz. Zur Kenntniss der Entstehungsweise von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure	912
XI.	H. Jahn. Ueber die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte	925
XII.	H. E. J. G. du Bois. Magnetische Circularpolarisation in Cobalt und Nickel	941
XIII.	J. Spiess. Ueber die auf Wasser gleitenden electrischen Funken	975
XIV.	H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung	983
XV.	W. C. Röntgen u. J. Schneider. Ueber die Compressibilität von verdünnten Salzlösungen und die des festen Chlornatriums	1000
XVI.	T. Ihmori. Ueber die Aufnahme des Wasserdampfes durch feste Körper	1006
XVII.	J. Kallir. Ueber den Krystallwassergehalt gelöster Cobaltsalze	1015
XVIII.	W. Wernicke. Erwiderung auf Hrn. W. Voigt's Bemerkungen zur elliptischen Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes	1028
XIX.	J. Puluj. Objective Darstellung der wahren Gestalt einer schwingenden Saite	1033
XX.	R. v. Helmholtz. Erwiderung auf die „Bemerkungen" etc. des Hrn. Fr. Koláček	1036
XXI.	W. Müller-Erzbach. Die Verdampfungsgeschwindigkeit als Maass für den Dampfdruck	1040
XXII.	W. Kohlrausch. Zur Höhe der Wolken	1047
	Berichtigungen	1048

Geschlossen am 1. Juli 1887.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Bunsen, Fig. 1. — Schumann, Fig. 2. — Olszewski, Fig. 3. — Friess, Fig. 4. — Elster u. Geitel, Fig. 5—8. Pfeiffer, Fig. 9.

Taf. II. Emden, Fig. 1—2. — C. L. Weber, Fig. 3—4. — Köpsel, Fig. 5—10. — W. König, Fig. 11—13. — Ketteler, Fig. 14.

Taf. III. Oberbeck, Fig. 1—8. — Goldhammer, Fig. 9—15. — Häberlein, Fig. 16—22. — Hertz, Fig. 23—29.

Taf. IV. Nahrwold, Fig. 1—6. — Natanson, Fig. 7—10. — Dvořák, Fig. 11—13. — Voigt, Fig. 14—15.

Taf. V. Warburg, Fig. 1—5. — Grotrian, Fig. 6. — Wiener, Fig. 7—19. — Pulfrich, Fig. 20—22.

Taf. VI. v. Ettingshausen, Fig. 1—2. — Nernst, Fig. 3—5. — Oberbeck u. Bergmann, Fig. 6. — Pfeiffer, Fig. 7—9. — Braun, Fig. 10—14. — Bender, Fig. 15—18.

Taf. VII. Riecke, Fig. 1. — du Bois, Fig. 2—5. — Spiess, Fig. 6—7. Hertz, Fig. 8—11. — Ihmori, Fig. 12. — Kallir, Fig. 13—14.

1887. ANNALEN № 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. *Ueber das Dampfcalorimeter;* *von R. Bunsen.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1.)

Dass die Condensation gesättigten Wasserdampfes von constanter Temperatur nicht schon längst als calorimetrisches Maass benutzt worden ist, dürfte in dem Umstande seine Erklärung finden, dass sich der Verwerthung dieses Princips ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten entgegenstellen. Hrn. J. Joly in Dublin gebührt das Verdienst, in dem eben erschienenen Novemberheft 1886 der Proc. Roy. Soc. zuerst eine solche Methode beschrieben und deren Werth durch zahlreiche Versuche ausser Zweifel gesetzt zu haben. Ich selbst habe mich schon vor längerer Zeit bei Gelegenheit einer durch andere Untersuchungen unterbrochenen Vorarbeit zur Bestimmung der latenten Wärme von Dämpfen mit demselben Gegenstande eingehend beschäftigt und freue mich, constatiren zu können, dass meine damaligen Versuche eine vollständige Bestätigung der von Joly erhaltenen Resultate ergeben haben.

Da ich die Hauptschwierigkeit, welche auf diesem Gebiete zu überwinden war, auf einem anderen als dem von Joly eingeschlagenen Wege beseitigt habe, so halte ich es selbst nach dem Erscheinen der Joly'schen Arbeit nicht für überflüssig, meine Versuche, und zwar ganz in der Form, wie sie seit Jahresfrist bei mir zur Redaction bereit gelegen haben, im Folgenden zu veröffentlichen:

Wird ein Körper, dessen Temperatur t, und dessen Gewicht $\mathfrak{G}_k$ ist, in gesättigtem Wasserdampf, der die Temperatur t_1 besitzt, von t auf t_1 erhitzt, so nimmt derselbe:

$$\sigma_k \mathfrak{G}_k (t_1 - t)$$

Wärmeeinheiten auf, wo σ_k die mittlere specifische Wärme des Körpers bedeutet. Bezeichnet man mit L die latente Wärme des Wasserdampfes bei t_1, mit $\mathfrak{G}_w$ das Gewicht des durch die Wärmeabgabe condensirten Wassers, so ergibt sich zwischen den abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen die Gleichung:

$$\mathfrak{G}_w L = \sigma_k \mathfrak{G}_k (t_1 - t). \tag{1}$$

Das in den Dampf eingetauchte Gefäss, in welchem sich der Körper vom Gewichte $\mathfrak{G}_k$ befindet, und welches zugleich zur Aufnahme und späteren Wägung des condensirten Wasserdampfes dient, habe das Gewicht $\mathfrak{G}_p$, und die Substanz, aus der es besteht, die specifische Wärme σ_p; handelt es sich um einen im Dampfe zu erhitzenden flüssigen Körper vom Gewichte $\mathfrak{G}_k$, so muss dieser von einer zugeschmolzenen Glashülle umgeben sein; ist das Gewicht dieser Hülle $\mathfrak{G}_g$ und die specifische Wärme derselben σ_g, so ergibt sich für diesen Fall die Gleichung:

$$\mathfrak{G}_w L = (\sigma_k \mathfrak{G}_k + \sigma_p \mathfrak{G}_p + \sigma_g \mathfrak{G}_g)(t_1 - t). \tag{2}$$

Von den in diese Gleichung eingehenden Grössen ist die Constante L von **Regnault** mit grosser Schärfe festgestellt; $\mathfrak{G}_k$, $\mathfrak{G}_p$, $\mathfrak{G}_g$ lassen sich durch Wägung, t_1 als gegebene Function des herrschenden Barometerstandes P_1 und t durch Thermometerbeobachtungen leicht bestimmen. Dagegen stellen sich der Bestimmung von $\mathfrak{G}_w$ grosse Schwierigkeiten entgegen, die einer eingehenden Erwägung bedürfen: Gefässe von Glas oder Porcellan lassen sich zum Aufsammeln und Wägen des condensirten Wassers, dessen Gewicht $\mathfrak{G}_w$ zu bestimmen ist, nicht verwenden, weil sie wie in ihrem Innerem, so auch an ihrer Aussenseite Wasser condensiren, das sich durch Abtropfen der Wägung entzieht. Diesen Uebelstand zeigen zwar Gefässe von künstlichem Bimsstein oder Thonzellenmasse nicht; sie können sogar, selbst bei sehr kleinen Dimensionen zwei und mehr Gramm Wasser einsaugen, ohne sich an ihrer Oberfläche mit einer abtropfenden Wasserschicht zu bedecken. Ihre Verwendung bringt aber den die Versuche gefährdenden Uebelstand mit sich, dass sie eine sehr grosse specifische Wärme besitzen, bei der Be-

netzung sich erwärmen und ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen nur sehr schwer von den letzten Spuren Feuchtigkeit zu befreien sind, die bei der grossen specifischen Wärme des Wassers eine Quelle erheblicher Fehler werden kann. Alle diese Uebelstände fallen hinweg, wenn man die Dampfcondensation in einem Körbchen von engmaschigem Platindrahtnetz vornimmt. Man stellt sich dieses 20 mm weite und 50 mm hohe Körbchen leicht dadurch her, dass man das Netz um ein gewöhnliches Probirglas von entsprechender Grösse wickelt und an der Bodenwölbung des Probirglases zu einem Knäuel zusammendreht. Senkt man ein solches an einem möglichst feinen Platindraht hängendes Körbchen, welches nur 8 bis 9 g wiegt, in gesättigten, ein Gefäss durchströmenden Wasserdampf, so kann man 0,2 bis 0,3 g Wasser ohne allen Verlust daran sich condensiren lassen. Wiederholt man aber den Versuch, während das Körbchen eine Substanz von erheblichem Gewicht und grosser specifischer Wärme enthält, und demzufolge die Condensation grammweise erfolgt, so findet ein Abtropfen statt. Dasselbe lässt sich indessen leicht und vollständig beseitigen, wenn man das Körbchen innen am Boden mit dicker, keine Löcher und Risse zeigender Platinfolie so weit ausfüttert, dass sich darin mehrere Gramm Wasser ansammeln können. Diese einfache Vorrichtung bietet zugleich den Vortheil, dass der die Maschen des Drahtkorbes frei durchströmende Dampf die kleine Menge der vom Drahtkorbe miteingeführten atmosphärischen Luft momentan verdrängt. Gelingt auf diese Weise das Aufsammeln des condensirten Wassers leicht und sicher, so stellen sich dagegen der Wägung desselben besondere Hindernisse entgegen. Das an dem feinen Platindraht hängende Körbchen mit dem darin condensirten Wasser ohne Verlust aus dem Dampfe zu entfernen und in einem verschliessbaren Gläschen zu wägen, ist völlig unausführbar, da das 100° C. heisse Wasser bei dem Transport durch die Luft selbst in weniger als $^1/_{10}$ Secunde schon so viel durch Verdampfung an Gewicht verliert, dass dadurch jede Bestimmung von $\mathfrak{G}_w$ illusorisch wird. Es bleibt daher nur noch der eine Ausweg übrig, die Wägung des condensirten Wassers in

dem strömenden Dampfe selbst vorzunehmen. Die Schwierigkeiten, denen man auf diesem Wege begegnet, sind zwar gross, lassen sich aber, wie die nachstehenden Betrachtungen zeigen werden, so vollständig beseitigen, dass die Wägungen im Dampfstrome denen in Luft an Genauigkeit und Einfachheit kaum nachstehen:

Man erzeugt den Dampfstrom in dem mit Wasserstandsmesser versehenen Blechgefäss *A* Taf. I Fig. 1 und lässt ihn durch das mit einem Siebdiaphragma versehene Blechgefäss *B* streichen. Bei seinem Austritt aus der Oeffnung *o* bildet derselbe eine hoch aufwirbelnde Dampfwolke. Da infolge dessen die nahe über der Oeffnung *o* befindliche Wage *C* schon in einigen Secunden von dem Wasser der Dampfwolke benetzt und zum Wägen ganz unbrauchbar werden würde, so bietet sich die Aufgabe dar, den Dampfstrahl oberhalb der Oeffnung *o* so vollständig zu beseitigen, dass sich dicht unterhalb der Wage *C* eine Schicht unveränderter Zimmerluft befindet. Man erreicht dies sicher und vollständig dadurch, dass man seitlich in gleicher Höhe mit der Oeffnung *o* ein abwärts geführtes Rohr *r* münden lässt, dessen anderes Ende mit einem gewöhnlichen engen, durch eine Gasflamme erhitzten Mauerschornstein in Verbindung gesetzt ist. Der aus der Mündung vertical hervordringende Dampfstrahl wird dadurch horizontal abgelenkt und so vollständig aufgesogen, dass man durch den blossen Anblick nicht mehr unterscheiden kann, ob über der Mündung *o* Dampf vorhanden ist, oder nicht. Die Aspiration bewirkt zugleich, dass eine Luftschicht von der Temperatur des Zimmers sehr langsam unter dem Boden der Wage hinstreicht.

Eine weitere Störung, die zu beseitigen ist, wird durch den Druck verursacht, welchen der aufwärts strömende Dampf auf das in demselben hängende, an der Wage mittelst des feinen Platindrahtes befestigte Platinkörbchen ausübt. Dieser Druck *m* hängt von der Geschwindigkeit des Dampfstromes ab und ist daher eine Function des den Dampfstrom erzeugenden, in der Zeiteinheit verdampften Wassers. Um ein für allemal diese Function zu bestimmen, habe ich zunächst den Druck *m* in Milligrammen bestimmt, welchen Luftströme

von verschiedener gemessener Geschwindigkeit auf den Platinkorb im Dampfgefässe B ausüben. Das Gefäss B wurde zu diesem Zwecke mit einem grossen, verschieden belasteten Blasebalg, wie er zu akustischen Versuchen benutzt zu werden pflegt, verbunden und mittelst einer zwischen Gefäss B und Blasebalg eingeschalteten Gasuhr die während der verschiedenen, in Minuten beobachteten Zeitintervalle $t_1 - t$ das Gefäss B durchströmenden Luftvolumina v in Cubikcentimetern gemessen. Die mittelst eines Quetschhahns regulirte durchgetriebene Luft wurde genau in derselben Weise, wie der Dampf, in horizontaler Richtung abgesogen, während der mit 30 g Platin beschwerte, an der Wage hängende Platinkorb sich im Mittelpunkte des von der Luft durchströmten Gefässes B befand. Die durch Schwingungen bestimmte Gewichtsdifferenz des beschwerten Platinkorbes in ruhender und in strömender Luft gab den jedesmaligen Druck m in Milligrammen, welcher von der strömenden Luft im entgegengesetzten Sinne der Schwere ausgeübt wurde. Die Geschwindigkeit h der benutzten Luftströme, d. h. die Geschwindigkeit, welche eine Luftschicht von dem Querschnitt des Gefässes B in der Secunde zurücklegte, ergibt sich, wenn man die Höhe h eines Cylinders berechnet, der den Querschnitt des Gefäss B (66,4. Quadratcentimeter) und den Inhalt v des in der Secunde durchströmenden Luftvolumens besitzt. Die für sechs Geschwindigkeiten des Luftstromes erhaltenen Werthe von v, h, n, m waren folgende.

Tabelle I.

Nr. der Beob.	v	h	m	Nr. der Beob.	v	h	m
1	30,0	0,451	0,0	4	250,0	3,760	0,94
2	58,3	0,877	0,0	5	361,6	5,441	1,17
3	126,7	1,905	0,1	6	499,9	7,519	1,89

Es zeigt sich in dieser Zusammenstellung, dass eine Geschwindigkeit des Luftstromes von 0,45 bis 0,88 cm in der Secunde gar keinen bemerkbaren Einfluss hat, die Geschwindigkeit von 1,9 cm einen Einfluss ausübt, der noch innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, und dass erst die

Geschwindigkeit von 7,5 cm, welche der Dampf, wie weiter unten mitgetheilte Versuche zeigen, selbst bei dem heftigsten Sieden des Wassers niemals erreicht, einen Fehler von noch nicht 2 mg verursacht. Dieses Ergebniss legt es nahe, bei den Versuchen den Dampf durch so gelindes Sieden zu erzeugen, dass seine Geschwindigkeit im Gefässe B unter 2 cm in der Secunde liegt, was durch einen grösseren Querschnitt des Gefässes leicht zu erreichen sein würde. Allein wollte man den Wägungsfehler auf diese Weise ganz beseitigen, so würde man Gefahr laufen, einen viel grösseren herbeizuführen. Durch die Wasserverdichtung an dem in den Dampf eingesenkten kalten Körper verschwindet nämlich sehr rasch ein nicht unerhebliches Dampfvolumen. Ist dieses grösser, als das vom Dampfstrom je nach seiner Geschwindigkeit in derselben Zeit zugeführte, so muss in die Mündung des offenen Dampfgefässes kalte Luft eindringen, welche dem Dampfe Wärme entzieht und eine störende Wassercondensation veranlasst, die jede genauere Bestimmung unmöglich machen würde. Es ist daher rathsam, den Dampfstrom stets durch rasches Sieden zu erzeugen und den kleinen dadurch herbeigeführten Wägungsfehler nach einer ein für allemal angefertigten Tabelle in Rechnung zu ziehen. Geht man von der Voraussetzung aus, dass ein Dampfstrom unter sonst gleichen Umständen denselben Druck wie ein Luftstrom ausübt, so lässt sich mit Hülfe der Tab. 1 der auf den Platinkorb vom Dampfstrom ausgeübte Druck m aus der in der Zeiteinheit im Gefässe A verdampfenden Wassermenge ableiten: Nennt man Q den Querschnitt des Gefässes B, s das specifische Gewicht des Wasserdampfes (Luft = 1), t die Temperatur des Dampfes, g die in einer Secunde verdampfte Wassermenge, h die Geschwindigkeit des das Gefäss B durchströmenden Dampfes, so ergibt sich die Gleichung:

$$g = \frac{Qhs}{773\,(1 + 0{,}00336\,t)}.$$

Für den benutzten Apparat ist $t = 100^0$ C., $Q = 66{,}4$ in Quadratcentimetern gemessen und $s = 0{,}6221$. Die den Druck m ausübenden Geschwindigkeiten h in der Tab. I entsprechen daher der Reihe nach folgenden in einer Minute verdampfen-

den, in Grammen γ ausgedrückten Wassermengen 1,060, 2,063, 4,478, 8,839, 12,780, 17,650. Aus diesen Zahlen und den ihnen entsprechenden Drucken m in Tab. I ist die folgende Tab. II mit Hülfe der Interpolationsformel $m = 1{,}557 - 0{,}1583\gamma - 0{,}01\gamma^2$ berechnet.

Tabelle II.

γ	m	γ	m	γ	m
7	0,6	12	1,1	17	1,8
8	0,9	13	1,2	18	2,0
9	1,0	14	1,3	19	2,2
10	1,0	15	1,4	20	2,4
11	1,0	16	1,6		

Um γ zu erhalten, genügt es schon, die während der in Minuten gemessenen Versuchsdauer Z verdampfte Wassermenge V am Wasserstandsmesser des Gefässes A in Cubikcentimetern abzulesen. Man hat dann:

$$\gamma = \frac{V}{Z}. \tag{3}$$

Die in Tab. II dem gefundenen γ entsprechenden Milligramme m sind dann dem durch die Wägung gefundenen Gewichte zu addiren.

Es ist noch auf eine Vorsichtsmaassregel aufmerksam zu machen, welche sich auf den aus dem Dampfe hervorragenden Theil des Platindrahtes bezieht, mittelst dessen der Platinkorb mit der Wage verbunden ist: 1 cm dieses Platindrahtes wiegt 2,897 mg. Derselbe hat daher einen Durchmesser von 0,131 mm und bei 1 cm Länge eine Oberfläche von 4,116 qmm. Gl. (1) ergibt, dass ein solcher 1 cm langer Draht, wenn er sich in gesättigtem Wasserdampf von 0 auf 100° erhitzt, nur 0,000 017 6 mg Wasserdampf auf seiner Oberfläche niederschlägt, also eine nur 0,000 004 28 mm dicke Wasserschicht. An dem im Dampfe hängenden Theile des Drahtes können sich daher niemals Wassertropfen bilden. An der Grenzfläche zwischen dem aufgesogenen Dampfe und der Luft aber sieht man nach längerer Zeit mikroskopische Tröpfchen entstehen, die von der Abkühlung des Drahtes durch den absaugenden Luftstrom herrühren. Sie lassen sich durch einen feinen Pinsel leicht entfernen. Um diese Fehler-

quelle vollständig und sicher zu vermeiden, verfährt man auf folgende Weise: Die Oeffnung *o* des Dampfgefässes *B* ist mit einem cylindrischen, hohlen, oben und unten offenen Einsatz von künstlichem Bimsstein ausgefüttert. Die glatt abgedrehte innere Wandung dieses Einsatzes läuft nach unten etwas conisch zu, damit der senkrecht hängende feine Platindraht, wenn man ihn mit dem Haken des kleinen Gewichts *h* in die Lage d_1 bringt, an der Stelle, wohin Tröpfchen gelangen könnten, der Bimsteinwand anliegt, die jeden Wasseransatz am Draht in sich aufsaugt. Bringt man den Draht nur während der Zeit des Wägens aus dieser Lage, so kann die Wägung mit grosser Schärfe mittelst Schwingungen ausgeführt werden, wie die folgenden Beobachtungen zeigen, bei denen die Wage auf so geringe Empfindlichkeit eingestellt war, dass der Ausschlag von einem Scalentheil 1,3 mg, und die Schwingungsdauer 6 Secunden betrug. In fünf nacheinander mit Schwingungen ausgeführten Wägungen des im Wasserdampfstrom hängenden, mit Platin beschwerten Körbchens betrug das mittelst Gewichtsstücken und Milligrammhaken bei noch nicht völlig auf den Nullpunkt 10 einspielender Wage gefundene Gewicht 35,1578 g. In der folgenden Zusammenstellung finden sich die aus den Schwingungsbeobachtungen I abgeleiteten Abweichungen vom Nullpunkt in Spalte II, und die daraus berechneten Correctionen in Milligrammen in Spalte III.

	Wägung				
	1	2	3	4	5
I	15,0	12,6	12,6	16,1	14,1
	8,5	9,0	10,2	6,2	8,3
	12,5	12,5	12,5	15,0	14,6
	9,5	10,0	10,5	6,8	8,4
	12,8	12,6	12,4	14,6	13,0
II	1,2	1,0	1,4	0,9	1,1
III	1,6	1,8	1,8	1,2	1,4

Die fünf Wägungen geben daher in dem stark strömenden Dampfe Gewichte, deren Abweichungen voneinander nicht grösser sind, als sie sich bei mit derselben Wage in atmosphärischer Luft angestellten Gewichtsbestimmungen ergeben, nämlich:

		Abweichung vom Mittel
	35,1594 . . .	+0,00014
	35,1591 . . .	−0,00016
	35,1596 . . .	+0,00034
	35,1590 . . .	−0,00026
	35,1592 . . .	+0,00006
Mittel	35,15926	

Der belastete Platinkorb hatte vor dem Beginn der Schwingungen 30 Minuten im Dampfstrom verweilt, dann wurden 10 Minuten auf die fünf Wägungen verwandt, wobei zwischen der dritten und vierten Wägung der Korb 10 Minuten lang dem Dampfstrom ausgesetzt blieb. Das Gewicht des condensirten Wasserdampfes $\mathfrak{G}_w$ lässt sich daher mit grosser Schärfe dadurch bestimmen, dass man das Gewicht $\mathfrak{G}$ des in Luft gewogenen Platinkorbes mit Inhalt von dem im Dampfstrom gefundenen $\mathfrak{G}_1$ abzieht.

(3) $$\mathfrak{G}_w = \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}.$$

Die in den Gleichungen (1), (2), (3) vorkommenden Gewichte $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{G}_1$, $\mathfrak{G}_k$, $\mathfrak{G}_p$, $\mathfrak{G}_g$, $\mathfrak{G}_w$ werden erhalten durch Wägung in Luft oder in Wasserdampf und sind daher noch auf den leeren Raum zu reduciren. Bezeichnet man die direct gefundenen, durch Luft- und Wasserdampfverdrängung noch fehlerhaften Gewichte analog mit G, G_1; G_k, G_p, G_g, G_w, die specifischen Gewichte der Substanzen, welchen diese Gewichte zukommen, ebenso mit s, s_1, s_k, s_p, s_g, s_w und das specifische Gewicht der bei der Wägung benutzten Gewichtsstücke mit s_m, so ergeben sich die richtigen auf den leeren Raum reducirten Gewichte aus den Gleichungen:

(4) $$\mathfrak{G}_k = G_k + \left(\frac{G_k}{s_k} - \frac{G_k}{s_m}\right)\lambda,$$

(5) $$\mathfrak{G}_p = G_p - p + \left(\frac{G_p - p}{s_p} - \frac{G_p - p}{s_m}\right)\lambda,$$

(6) $$\mathfrak{G}_g = G_g + \left(\frac{G_g}{s_g} - \frac{G_g}{s_m}\right)\lambda,$$

(7) $$\mathfrak{G}_w = (G_1 + m - G)\left(1 + \delta - \frac{\lambda}{s_m}\right) - \left(\frac{G_k}{s_k} + \frac{G_p}{s_p} + \frac{G_g}{s_g}\right)(\lambda - \delta).$$

wo λ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in der Wage bei dem beobachteten Barometerstande P und der Temperatur T, δ das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasserdampf von 100° und P Druck, p das Gewicht des aus dem Dampfe hervorragenden Theiles des freien Platindrahtes, an dem das Platinkörbchen von der Wage herabhängt, s_m das specifische Gewicht der Substanz, aus welcher die Gewichtsstücke bestehen, und m der aus Tabelle II zu entnehmende, der Schwere entgegenwirkende Druck des Dampfstromes in Milligrammen bedeutet.

Um sich über die mit dem Dampfcalorimeter erreichbare Genauigkeit ein Urtheil bilden zu können, lasse ich hier die Bestimmung der specifischen Wärme des Platins σ_p, des Glases σ_s, sowie der specifischen Wärme des Wassers σ_k folgen.

Die Beobachtungen werden auf folgende Weise ausgeführt: Man bestimmt zunächst das Gewicht des ausgeglühten, über Chlorcalcium erkalteten Platinkörbchens mit Platindraht G_p und des aus dem Dampfe hervorragenden Theiles des Drahtes p, das erstere durch Wägung in Luft, deren Druck P und Temperatur T zu notiren ist, das letztere aus Gewicht und Dimensionen des gesammten Drahtes; ebenso bestimmt man die Gewichte der vom Platinkorbe aufzunehmenden Substanzen G_k, G_g, sowie des Platinkorbes gemeinschaftlich mit seinem Inhalt und Aufhängedraht G und lässt den an seinem Drahte hängenden Korb mit Inhalt in einem dazu geeigneten Gefässe die gewünschte constante Temperatur t annehmen, von deren Constanz man sich durch Thermometerbeobachtungen mit dem Fernrohr überzeugt. Inzwischen wird das Wasser im Gefäss A, um alle Luft daraus zu entfernen und den ganzen Apparat mit Dampf zu füllen, einige Zeit gekocht. Man bringt das Körbchen sodann möglichst rasch in den Dampfraum des Gefässes B, (was in Bruchtheilen einer Secunde geschehen kann), verbindet es mit der Wage und setzt es in der Lage d_1 20 bis 30 Minuten lang dem Dampfe aus, wobei man Barometerstand P_1 und Temperatur der Wage T_1 notirt. Das Körbchen wird jetzt, nachdem der feine Draht nöthigenfalls zuvor an der

Scheidestelle von Luft und Dampf mit einem feinen Pinselchen von einer etwa vorhandenen Anhauchung befreit ist, wieder in die Lage d gebracht und das Gewicht G_1, nach Auflegung der Gewichtsstücke durch zwei- bis dreimalige Wägungen mit Schwingungen bestimmt. Hat man die während einer beobachteten Zeit Z (in Minuten) verdampften Cubikcentimeter Wasser am Wasserstandsmesser des Gefässes A abgelesen, so ergibt sich aus Gleichung (3) der Werth von γ und das diesem zugehörige m. Die Werthe von L und t_1 findet man aus dem bei der Wägung beobachteten Barometerstande P_1 in der folgenden Tabelle, welche aus Regnault's Versuchen über die Spannkraft und latente Wärme des Wasserdampfes zusammengestellt sind.

P_1 m	t_1 C.°	L Calor.	P_1 m	t_1 C.°	L Calor.	P_1 m	t_1 C.°	L Calor.
0,765	100,18	536,4	0,751	99,67	536,7	0,737	99,14	537,1
0,764	100,15	536,4	0,750	99,63	536,8	0,736	99,11	537,1
0,763	100,11	536,4	0,749	99,59	536,8	0,735	99,07	537,1
0,762	100,07	536,5	0,748	99,56	536,8	0,734	99,03	537,2
0,761	100,04	536,5	0,747	99,52	536,8	0,733	98,99	537,2
0,760	100,00	536,5	0,746	99,48	536,9	0,732	98,95	537,2
0,759	99,96	536,5	0,745	99,44	536,9	0,731	98,92	537,2
0,758	99,93	536,5	0,744	99,41	536,9	0,730	98,88	537,3
0,757	99,89	536,6	0,743	99,37	536,9	0,729	98,84	537,3
0,756	99,85	536,6	0,742	99,33	537,0	0,728	98,80	537,3
0,755	99,82	536,6	0,741	99,29	537,0	0,727	98,76	537,4
0,754	99,78	536,7	0,740	99,26	537,0	0,726	98,72	537,4
0,753	99,74	536,7	0,739	99,22	537,0			
0,752	99,70	536,7	0,738	99,18	537,1			

Die Gleichung für die specifische Wärme des Platins σ_p erhält man aus Gleichung (2), wenn man darin $\mathfrak{G}_k$ und $\mathfrak{G}_g$ gleich 0 setzt und statt des Gewichts $\mathfrak{G}_p$ des leeren Platinkorbes das Gewicht $\mathfrak{G}$ des mit Platin beschwerten einsetzt.

$$\sigma_p = \frac{\mathfrak{G}_w L}{\mathfrak{G}(t_1 - t)}.$$

Bei sämmtlichen Reductionen auf den leeren Raum mittelst der Gleichungen (4), (5), (6), (7) ist das specifische Gewicht für Messing $s_m = 8{,}4$, für Platin $s_p = 21{,}5$ und für Glas $s_g = 2{,}7$ angenommen. Es wurden mit Platin fünf Versuche ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Beobachtete Werthe.

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
1	P_1	0,7559	0,7460	0,7544	0,7552	0,7474
2	t^0	0,0	10,8	11,4	88,8	7,4
3	G_1	35,0420	35,0212	35,0201	35,0251	35,0267
4	G	34,8334	34,8334	34,8345	34,8334	34,8333
5	T^0	8,0	12,0	13,0	10,0	8,0
6	γ	10,9	9,5	16,4	14,8	8,7
7	p	0,1647	0,1647	0,1647	0,1647	0,1647

Reducirte Werthe.

8	$\mathfrak{G}_w$	0,2086	0,1879	0,1864	0,1922	0,1935
9	$\mathfrak{G}$	34,6655	34,6665	34,6677	34,6656	34,6655
10	$t_1 - t$	99,85	88,68	88,38	91,02	92,12
11	L	536,6	536,9	536,7	536,6	536,8
12	σ_p	0,03234	0,03282	0,03265	0,03269	0,03253

Die durch Versuch 1 gefundene specifische Wärme ist etwas kleiner, als die aus den übrigen Versuchen abgeleitete. Dieser kleinere Werth erklärt sich aus dem Umstande, dass die specifische Wärme in niederen Temperaturen kleiner ist und bei Versuch 1 das Temperaturintervall 0 bis 100°, bei den übrigen Versuchen dagegen ungefähr 8 bis 100° betrug. Violle fand zwischen 0 und 100° für Platin 0,0323, was mit dem in Versuch 1 gefundenen Werthe 0,03234 fast ganz genau übereinstimmt. Die übrigen Versuche, welche untereinander vergleichbar sind, zeigen, wie nachstehend ersichtlich, eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

			Abweichung vom Mittel
Versuch	2.	0,03282	+ 0,000 147
„	3.	0,03265	— 0,000 022
„	4.	0,03269	+ 0,000 017
„	5.	0,03253	— 0,000 147
Mittel		0,032672	

Zu den folgenden Bestimmungen der specifischen Wärme des Glases σ_g diente die Formel:

$$\sigma_g = \frac{1}{\mathfrak{G}_g}\left(\frac{\mathfrak{G}_w L}{t_1 - t}\right) - \sigma_p \mathfrak{G}_p,$$

welche sich ergibt, wenn man in Gleichung (2) $\mathfrak{G}_k = 0$ und für σ_p den oben gefundenen Werth 0,03267 einsetzt.

	Beobachtete Werthe			Reducirte Werthe	
	Versuch 1	Versuch 2		Versuch 1	Versuch 2
P_1	0,7543	0,7540	$\mathfrak{G}_w$	0,6345	0,6476
t^0	12,8	12,2	$\mathfrak{G}_g$	18,2091	18,6086
G_1	27,8727	28,2883	$\mathfrak{G}_p$	8,5276	8,5276
G	27,2352	27,6376	$t_1 - t$	86,98°	87,58°
G_p	8,6931	8,6931	L	536,7	536,7
G_g	18,2035	18,6028	σ_g	0,1997	0,1983
T	13,0	12,8			
γ	12,8	13,3			
p	0,1647	0,1647			

Im Mittel aus beiden Versuchen beträgt die specifische Wärme des untersuchten Glases 0,1990 und die Abweichung beider Bestimmungen von diesem Mittel nur $\pm 0{,}0007$.

Die Gewichte der zu den vorstehenden Untersuchungen verwandten Substanzen schwanken zwischen nicht ganz 19 bis 36 g, das Gewicht des condensirten Wasserdampfes bei den Versuchen mit Platin zwischen nur 0,1864 bis 0,2086 g und bei denen mit Glas zwischen 0,6345 und 0,6476 g. Man wird daher erwarten dürfen, bei Anwendung grösserer Substanzmengen noch exactere Resultate zu erhalten. Es zeigt sich dieses schon in der Uebereinstimmung der folgenden beiden Bestimmungen der specifischen Wärme des Wassers, bei welchen 1,0905 bis 0,9828 g Wasserdampf condensirt wurden. Zur Berechnung dieser mit Wasser in einer Glasumhüllung angestellten Versuche ergibt sich aus Gleichung (2), die Formel:

$$\sigma_k = \frac{1}{\mathfrak{G}_k}\left(\frac{\mathfrak{G}_w L}{t_1 - t} - \sigma_p \mathfrak{G}_p - \sigma_g \mathfrak{G}_g\right),$$

worin die oben gefundenen Werthe von σ_p und σ_g benutzt werden können.

	Beobachtete Werthe			Reducirte Werthe	
	Versuch 1	Versuch 2		Versuch 1	Versuch 2
P_1	0,7498	0,7509	$\mathfrak{G}_w$	1,0905	0,9828
t^0	11,5	11,2	$\mathfrak{G}_g$	2,6321	1,2724
G_1	18,5997	16,7355	$\mathfrak{G}_p$	8,5276	8,5276
G	17,5039	15,7506	$\mathfrak{G}_k$	5,8438	5,4360
G_k	5,8396	5,4419	$t_1 - t$	88,13	88,47
G_p	8,6931	8,6931	L	536,8	536,7
G_g	2,6313	1,2728	σ_k	0,9994	0,9990
T^0	12,0	12,2			
γ	12,5	15,3			
p	0,1647	0,1647			

Von dem Mittel $\sigma_k = 0{,}9992$ weichen die beiden Versuche nur um $\pm 0{,}0002$ ab.

Heidelberg, den 10. Februar 1887.

II. *Ueber die Compressibilität wässeriger Chloridlösungen; von Max Schumann.*

(Hierzu Taf. I Fig. 2.)

Der erste, der einfache Salzlösungen auf ihre Compressibilität untersucht hat, scheint Aimé[1]) gewesen zu sein; aus den Bestimmungen mit einer Natriumsulfatlösung und mit Meerwasser zieht er den Schluss, dass die Salze, in Wasser gelöst, die Compressibilität desselben verkleinern. Bald nachher berechnete Wertheim[2]) aus der von ihm ermittelten Schallgeschwindigkeit die Compressibilität mehrerer Salzlösungen; er selbst gibt indessen am Schlusse seiner Untersuchung[3]) der Methode, die Compressibilität von Flüssigkeiten direct zu bestimmen und daraus die Schallgeschwindigkeit abzuleiten, vor der umgekehrten den Vorzug. Eine Discussion der Resultate bei den Salzlösungen wird von Wertheim nicht gegeben.

1) Aimé, Ann de chim. et de phys. (3) 8. p. 257—280. 1843.
2) Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) 23. p. 434—475. 1848.
3) Wertheim, l. c. p. 474.

Grassi[1]) untersuchte mit den Regnault'schen Apparaten zwei Chlorcalciumlösungen, zwei Chlornatriumlösungen und eine Jodkaliumlösung, sowie drei von Wertheim benutzte Salzlösungen und schloss[2]) aus seinen Resultaten, dass die Compressibilität der verschiedenen Salzlösungen, bei derselben Temperatur constant, immer kleiner sei als die des Wassers, mit zunehmender Concentration abnehme und mit steigender Temperatur wachse, und dass eine 24-procentige Chlornatriumlösung eine sehr geringe Aenderung der Compressibilität mit der Temperatur zeige.

Endlich haben die Herren Amaury und Descamps[3]), wie es scheint, eine Reihe von Chlorkaliumlösungen untersucht; die kurze Abhandlung, die nur eine allem Anscheine nach interpolirte Tabelle bringt, gestattet leider keinen Schluss auf die Güte der Beobachtungen; eine Discussion der Resultate ist nicht gegeben.

Mit den erwähnten Abhandlungen sind die früheren Untersuchungen über die Compressibilität von Salzlösungen erschöpft, sofern man Lösungen nur eines Salzes berücksichtigt; von anderen Salzlösungen ist wohl nur, und zwar öfter Meerwasser untersucht worden; aber soviele Bestimmungen vorliegen, soviele verschiedene Resultate sind vorhanden.

Gleichzeitig mit den vorliegenden Beobachtungen, die, im Winter 1884/85 und Sommer 1885 im physikalischen Institut der Universität zu Heidelberg[4]) angestellt, wegen längerer Erkrankung des Beobachters erst jetzt veröffentlicht werden können, haben die Herren Röntgen und Schneider[5]) die scheinbare Compressibilität einiger Chloridlösungen, verglichen mit derjenigen des Wassers, bestimmt; auf diese Untersuchung wird später eingegangen werden.

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) **31.** p. 438—478. 1851.

2) Grassi, l. c. p. 471.

3) Amaury und Descamps, Compt. rend. **68.** p. 1564. 1869.

4) Dem Director dieses Institutes, Hrn. Geh. Hofrath Quincke, auch an dieser Stelle mein wärmster Dank für die Unterstützung bei dieser Untersuchung, sowie bei meinen Studien überhaupt. D. V.

5) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **29.** p. 165—213. 1886.

Die benutzte Methode.

Wenn ein Piëzometer, das bis zu irgend einem Theilstriche der Capillarröhre mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und Luft ausgepumpt wird, so steigt, da die Volumenvergrösserung des Gefässes klein ist gegen diejenige der Flüssigkeit, diese im Capillarrohr und das Verhältniss der beobachteten Volumenzunahme bei einer bestimmten Druckabnahme zu dieser ist ein Maass für die scheinbare Volumenänderung der Flüssigkeit durch die Einheit des Druckes. Statt die Volumenzunahme bei Abnahme des Luftdruckes zu bestimmen, empfiehlt sich aus praktischen Gründen, die Volumenabnahme der Flüssigkeit bei Zunahme des Druckes zu messen. Diese Methode, die von Hrn. Prof. Quincke[1]) angegeben und benutzt worden ist, fand hier eine weitere Anwendung.

Bezeichnet μ die wahre, δ die scheinbare Abnahme der Volumeneinheit der Flüssigkeit, k die Aenderung der Volumeneinheit des Piëzometers vom Volumen v, wenn der Druck um eine Atmosphäre zunimmt, so ist, wenn bei einer Druckzunahme von p mm die Volumenabnahme Δv beobachtet wird:

$$\delta = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p}, \qquad \mu = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p} + k,$$

wo δ und μ die scheinbare und die wahre Compressibilität genannt werden.

Ueber die Messung der Druck- und der Volumenänderung.

Die Druckänderung p wurde an einer U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhre gemessen, deren verticale Schenkel von 1000 mm Länge und 10 mm Durchmesser eingeätzte Millimetertheilungen trugen. Die Höhen der beiden Quecksilberkuppen wurden mit Lupe an der mittelst Spiegel scharf beleuchteten Theilung der Glasschenkel abgelesen, wobei zur Vermeidung einer Parallaxe die obere Kante eines rechteckförmigen, auf einem Pappstreifen befestigten

1) Quincke, Wied. Ann. **19**. p. 401—435. 1883.

und an den Schenkel dicht angelegten Glasspiegels in die Höhe der Quecksilberkuppe gebracht und das Auge so eingestellt wurde, dass das Bild der Pupille in dem Spiegel von der mit dem Gipfel der Quecksilberkuppe in einer Horizontalebene liegenden Kante halbirt wurde. Der grössere Grad von Genauigkeit, den eine Kathetometerablesung vielleicht geboten hätte, wird zweifellos aufgewogen durch die Wirkung von Fehlerquellen, die der längeren Beobachtungsdauer entspringen. Unmittelbare Aufeinanderfolge der Ablesungen der Druck- und der Volumenänderung ist aber ein Haupterforderniss zur Erlangung günstiger Resultate.

Von der der Druckzunahme p entsprechenden Volumenabnahme Δv, die sich als dünner Cylinder vom Radius der Capillarröhre darstellt, wurde die Höhe h mittelst Lupe beobachtet an einem Spiegelglasstreifen mit eingeätzter Millimetertheilung, der durch zwei Kautschukringe mit der Capillarröhre verbunden war. Die Multiplication dieses Werthes h mit dem einen Röhrenraum von 1 mm Höhe darstellenden Volumen liefert Δv.

Die benutzten Apparate.

Drei Piëzometer ausgenommen, benutzte ich dieselben Apparate, die Hr. Prof. Quincke bei seiner Untersuchung verwandt hatte, und von denen das Manometer bereits beschrieben wurde. Als Glocke der zweistiefeligen Luftpumpe mit Eigensteuerung diente ein Cylinder aus starkem Glase von 660 mm Höhe und 100 mm Durchmesser mit abgeschliffenen Rändern. Oben verschloss den Cylinder eine aufgeschliffene Messingplatte, in welche eine Messinghülse conisch eingriff, um vermittelst eines dickwandigen Kautschukrohres das Manometer mit der Glocke zu verbinden. Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde mit einem und demselben H. Geissler'schen Thermometer gemessen, dessen Glasscala in 0,1 Grade getheilt war, sodass 0,01° geschätzt werden konnten.

Bei dieser Untersuchung wurden vier Piëzometer I, II, III, IV benutzt, von denen indessen bei den Versuchen mit Salzlösungen nur die Piëzometer I und II verwandt wurden.

Die Piëzometer waren cylindrische Gefässe aus ca. 1,5 mm starkem Thüringer Glas mit eingeschliffenen Capillarröhren. Die ersten Versuche, welche mit dem alten Apparat III angestellt wurden, hatten den Zweck, festzustellen, ob Gefässe mit eingeschliffener Capillarröhre zur Ausführung der Untersuchung brauchbar seien oder nicht. Das Resultat dieser Prüfung war dasselbe günstige, das Hr. Prof. Quincke früher erhalten hatte, und daher wurden zunächst die Piëzometer I und II von Geissler's Nachfolger in Bonn bezogen. Damit immer die Garantie vorhanden war, dass der Pfropfen fest sässe, wurde in die Rinne zwischen Pfropfen und Gefäss jedesmal mit einem kleinen Pinsel flüssiger Fischleim (sogenanntes Syndetikon) aufgetragen. Ein Defect des Apparates II, Zerspringen des Gefässes, veranlasste die Entstehung des Apparates IV, indem für die erhaltene Capillarröhre mit Pfropfen ein neues Gefäss bei Geissler geblasen wurde.

Das Volumen eines Piëzometers wurde durch je eine Doppelwägung des leeren und des mit destillirtem, ausgekochtem Wasser von bekannter Temperatur gefüllten Apparates bestimmt.

Der Radius der Capillarröhren wurde durch Doppelwägung eines Quecksilbertropfens bestimmt, der an drei verschiedenen Stellen der Capillarröhre eine gemessene Länge besessen hatte. Da die Bestimmungen der Radien an verschiedenen Stellen derselben Röhre sehr wenig voneinander abwichen, ist ein mittlerer Röhrenradius benutzt worden; mit diesem wurde das einem Röhrenstück von 1 mm Höhe entsprechende Volumen $(\Delta v)_1$ berechnet, um den Werth des Verhältnisses $\Delta v/v$ für 1 mm festzustellen. Dies wurde für die Piëzometer I und II auf je vier verschiedene Weisen unternommen, je nachdem die Flüssigkeitskuppe sich in der oberen oder unteren Hälfte der Capillarröhre befand, und je nachdem hierbei die Temperatur der Flüssigkeit 0^0 oder diejenige des Beobachtungsraumes war. Diese vier Werthe sind bei jeder Berechnung der Beobachtungen an Salzlösungen berücksichtigt worden; es ist indessen sicher, dass mit einem Mittelwerth dieselben Resultate erzielt worden

wären, und daher ist in der folgenden Zusammenstellung auch nur ein solcher angegeben.

I. Dimensionen der Piëzometer.

Piëzometer Nr.	Volumen bei t^0	Temp. t^0	Volumen bei 0°	Gefäss		Capillarröhre		Mittelwerth von $\frac{\Delta v}{v}$ für 1 mm
				Höhe	Innerer Durchmesser	Höhe	Mittl. Röhrenradius	
	cmm		cmm	mm	mm	mm	mm	
I	41592	18,9°	41572	150	19	335	0,1434	0,000 001 564
II	37189	17,9	37172	140	19	325	0,1498	1 896
III	23532	13,0	—	110	18	320	0,1597	3 404
IV	39252	24,9	—	160	18	325	0,1498	1 796

Ein Vergleich der hier erhaltenen Werthe für das Verhältniss $\Delta v/v$, das ein Maass für die Empfindlichkeit eines Piëzometers ist, mit der Drecker'schen Zusammenstellung[1]) der entsprechenden Werthe für die von verschiedenen Beobachtern benutzten Apparate, wobei als das empfindlichste bisher gebrauchte Piëzometer dasjenige der Herren Dupré und Page[2]) mit $\Delta v/v$ gleich 0,000 004 5 sich ergibt, zeigt, dass die hier benutzten Piëzometer sämmtlich noch empfindlicher sind. Es soll indessen die grosse Empfindlichkeit nicht als ein Vorzug dieser Bestimmungen hervorgehoben werden.

Der Reinigung der Apparate, speciell der Capillarröhren, die nach den Methoden des Hrn. Prof. Quincke ausgeführt wurde, ist besondere Sorgfalt gewidmet worden.

Jede Füllung der Piëzometer wurde, um die von der Flüssigkeit absorbirte Luft möglichst zu entfernen, längere Zeit in einem Glaskolben stark ausgekocht und, nachdem sie sich bis auf ca. 70° abgekühlt hatte, in das Gefäss des Piëzometers gegossen. Bei der hier angewandten Methode tritt übrigens zu der gewöhnlichen Forderung für Auskochen der Flüssigkeiten eine weitere. Während nämlich bei anderen directen Methoden zur Bestimmung der Compressibilität von Flüssigkeiten, wo der Minimaldruck eine Atmosphäre

1) Drecker, Wied. Ann. **20.** p. 879. 1883.

2) Dupré u. Page, Phil. Trans. **159.** p. 591. 1869; Auszug in Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 221. 1871.

beträgt, sehr wahrscheinlich ist, dass die von der Flüssigkeit einmal absorbirte Menge Luft im Laufe einer Beobachtungsreihe eine und dieselbe ist, muss bei Versuchen nach der hier benutzten Luftdruckverminderungsmethode bei dem Drucke von einer Atmosphäre absorbirte Luft bei geringerem Drucke zum Theil entweichen, auch dann schliesslich entweichen, wenn die Flüssigkeiten bei dem Drucke einer Atmosphäre mit Luft noch nicht gesättigt waren. Da die die Compressibilität von Flüssigkeiten überhaupt modificirende Luftmenge bei der hier benutzten Methode noch dazu variiren würde, so ist das Auskochen in diesem Falle unbedingt nothwendig.

Colladon und Sturm[1]) haben bei ihren Versuchen die in dem Anhaften von Luftblasen an der Gefässwand bestehende Fehlerquelle bemerkt und vorgeschlagen, die Flüssigkeit in dem Piëzometer sieden zu lassen. Dies konnte mit den hier benutzten Flüssigkeiten wegen Aenderung des Concentrationsgrades nicht vorgenommen werden; dafür wurde wenigstens die Salzlösung so heiss, als dies zu wagen war, in das Gefäss gegossen.

Was die an den Glaswänden adsorbirte Luft betrifft, so darf man nach den Untersuchungen des Hrn. Bunsen[2]) wohl kaum behaupten, dieselbe vollständig entfernt zu haben.

Die benutzten Salzlösungen.

Die Salzlösungen wurden hergestellt aus ausgekochtem, destillirtem Wasser und chemisch reinem Salz, mehrmals filtrirt, in einem Glaskolben ausgekocht und in das Piëzometer gebracht; einmal benutzte Salzlösungen wurden nicht wieder gebraucht.

Die Bestimmung des Procentgehaltes einer Lösung an Salz wurde auf indirectem Wege ausgeführt, durch Berechnung aus dem specifischen Gewichte der Lösung, das mit der hydrostatischen Wage mit Berücksichtigung der Luftcorrection ermittelt wurde, mit Benutzung der Gerlach'-

1) Colladon u. Sturm, Ann. de chim. et de phys **36.** p. 113. 1827.
2) Bunsen, Wied. Ann. **20.** p. 560. 1884.

schen Untersuchung.[1]) Die Resultate derselben sind von der Wissenschaft allgemein anerkannt worden, wie zunächst die Aufnahme der Gerlach'schen Bestimmungen in alle physikalischen und chemischen Tabellensammlungen zeigt, sie sind ferner durch Prüfungen, wie z. B. von Hrn. Prof. Quincke[2]), bestätigt worden, und endlich finden sich in Wied. Annalen mehrfach Anerkennungen.[3]) Es ist daher keinerlei Bedenken zu tragen, die indirecte Methode der Bestimmung des Procentgehaltes hier anzuwenden.

Da die Versuche Gerlach's mit wasserfreien Salzen angestellt wurden, bedeuten die hier abgeleiteten Procentgehalte sämmtlich die Gewichtsmengen von wasserfreiem Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.

Die Volumenänderung der Piëzometer durch hydrostatischen Druck.

Da Regnault[4]) durch Versuche gezeigt hat, dass die Volumenänderung der Piëzometer durch Druck für jedes einzelne Individuum besonders bestimmt werden müsse, empfiehlt sich, die Grösse k nicht als die Compressibilität der Substanz des Gefässes zu definiren, sondern als die Aenderung der Volumeneinheit des Gefässes durch den hydrostatischen Druck einer Atmosphäre; diese Grösse wird als „Constante k" eines Piëzometers bezeichnet werden. Alle Beobachter, mit Ausnahme von Regnault und Grassi, bestimmten seitdem, wenn sie diese Grösse überhaupt berücksichtigten, oder wenn sie nicht einen theoretischen Werth benutzten, die Constante k auf indirectem Wege, indem sie in ihren Piëzometern die scheinbare Compressibiliät von Wasser bei 0° ermittelten, dessen wahre Compressibilität von Regnault-Grassi[5]) festgestellt wurde, übrigens der einzige Werth für die Compressibilität einer Flüssigkeit, den die Wissenschaft bisher anerkannt hat.

1) Gerlach, Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

2) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 342. 1877.

3) In neuerer Zeit z. B. bei Groshans, Wied. Ann. **20.** p. 503. 1883.

4) Regnault, Mém. de l'Inst. **21.** p. 454. 1847.

5) Grassi, l. c. p. 477.

II. Ausgekochtes Wasser in den Piëzometern bei 0°.

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Volumenabnahme für 1 mm	1 Atm.	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Volumenabnahme für 1 mm	1 Atm.
Piëzometer I in Schneebad.				**Piëzometer III in Schneebad.**			
mm			Milliontel	mm			Milliontel
400,85	25,73	0,06420	48,79	496,6	30,58	0,06158	46,80
300,08	19,60	6532	49,64	399,0	25,00	6264	47,61
200,00	12,75	6374	48,45	300,5	18,66	6208	47,07
100,18	6,41	6402	48,66	200,5	12,33	6149	46,74
		Mittel	48,89	102.2	6,33	6196	47,09
						Mittel	47,06
Piëzometer I in Schneebad.							
400,10	25,49	0,06370	48,41	**Piëzometer IV in Eisbad von 0°.**			
200,37	13,11	6529	49,62	500,33	34,49	0,06894	52,39
		Mittel	49,02	400,68	27,13	6770	51,45
Piëzometer II in Schneebad.				300,38	19,99	6656	50,59
400,03	26,02	0,06504	49,43	200,18	13,20	6596	50,13
300,27	19,56	6516	49,52			Mittel	51,14
200,25	13,04	6510	49,48				
100,35	6,49	6467	49,15				
		Mittel	49,40				

Die hier ausgeführten indirecten Bestimmungen der Grösse k zeigt die Zusammenstellung II, wo jede Horizontalreihe, wie immer, einen Satz von unmittelbar nach einander, bei demselben auf 0° reducirten Drucke p angestellten Beobachtungen darstellt. Vom Piëzometer I ist zur Controle eine zweite Beobachtungsreihe angegeben, was beim Piëzometer II wegen der Uebereinstimmung in den Werthen für die scheinbare Compressibilität des Wassers (letzte Verticalreihe) unterlassen wurde; für die nur nebenbei benutzten Piëzometer III und IV wurde eine Beobachtungsreihe für hinreichend gehalten.

Subtrahirt man die im Mittel für die scheinbare Compressibilität gefundenen Werthe von der wahren Compressibilität des Wassers bei 0°, $\mu \cdot 10^6$ gleich 50,3, so erhält man für die Piëzometer (bei I ist das Mittel der beiden Werthe genommen):

	I	II	III	IV
$k \cdot 10^6 =$	1,35	0,90	3,24	−0,84.

Diese Werthe sind allen folgenden Bestimmungen unter der Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass für die Constante k bei allen Beobachtungstemperaturen ein und derselbe Werth genommen werden dürfe, eine Voraussetzung, die für das kleine benutzte Temperaturintervall nach den Untersuchungen Grassi's[1]) gestattet ist.

Von dem Piëzometer III wurde zwei Jahre früher dieselbe Constante als 2,46 von Hrn. Prof. Quincke[2]) ermittelt, ein Werth, von dem der meinige nur wenig abweicht.

Da die Volumenänderung der nichtmassiven Gefässe so erfolgen kann, dass die von der Theorie vorausgesetzte Aehnlichkeit des comprimirten Gefässes mit dem nicht comprimirten nicht besteht, kann die Grösse k sehr verschiedene Werthe besitzen, die sogar negativ sein können, insofern eine Volumenverminderung als positiv gerechnet wird. Wenn dann die Grösse k noch als cubische Compressibilität des Glases aufgefasst würde, gelangte man zu dem Widerspruche, dass ein Körper durch hydrostatischen Druck sein Volumen vergrössere. Dass ein Gefäss sein Volumen durch Druck vergrössern könne, findet sich nirgends ausgesprochen; Aehnliches aber, nämlich bei der Aenderung des Volumens eines Gefässes durch Wärme, hat neuerdings Hr. O. Knopf[3]) gefunden, indem er beobachtetete, dass mit steigender Temperatur der Inhalt eines Luftthermometergefässes sich verkleinere.

Controle der ermittelten Werthe der Constanten k durch Versuche mit Wasser.

Um die empirisch ermittelten Werthe der Constanten k zu controliren, untersucht man die Piëzometer mit derselben Flüssigkeit bei angenähert gleicher Temperatur; als solche Flüssigkeit wurde wieder Wasser gewählt und auf diese Weise zugleich ein Werth für die Compressibilität des Wassers bei Zimmertemperatur erhalten, der im Folgenden vergleichshalber gebraucht wurde, aber nicht vorhanden ist, wie

1) Grassi, l. c. p. 453.
2) Quincke, l. c. p. 404.
3) O. Knopf, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 5. p. 432. 1885.

die folgende Tab. III zeigt. In dieser sind die Resultate früherer Beobachter für die Compressibilität des Wassers bei 15° zusammengestellt; die Versuche von Colladon und Sturm[1]) konnten wegen Anwendung einer theoretischen Constanten nicht berücksichtigt werden, ebenso diejenigen von Cailletet[2]), weil derselbe keine Correction an der scheinbaren Compressibilität anbrachte, ferner auch weil derselbe zu starke Druckkräfte anwandte, ein Umstand, der ebenfalls die Vergleichbarkeit hindert; innerhalb eines Druckgebietes von 10 Atmosphären aber ist von verschiedenen Beobachtern[3]) eine Constanz der Compressibilität in Bezug auf den Druck für viele Flüssigkeiten, insbesondere für Wasser sehr wahrscheinlich gemacht worden. Eine untere Druckgrenze, wie sie z. B. Hr. Mendelejeff[4]) für die Gültigkeit des Boyle'schen Gesetzes von der Proportionalität zwischen Druckzunahme und Volumenabnahme gefunden haben will, scheint nicht zu bestehen, denn noch bei der geringen Druckzunahme von 100 mm bleibt die Constanz der Werthe für die scheinbare Volumenabnahme erhalten, wie sie die dritten Verticalreihen in Tab. II häufig bringen.

III. Compressibilität des Wassers bei 15° nach früheren Beobachtern.[5])

Compressibilität $\mu . 10^6$ bei 15°	Druck in Atm.	Beobachter
47,21	1—8	Regnault-Grassi
45,7	1—10	Amaury u. Descamps
47,24	weniger als 1 Atm.	Quincke
45,75	4—5	Pagliani u. Vicentini

1) Colladon u. Sturm, l. c. p. 113.

2) Cailletet, Compt. rend. **75.** p. 77. 1872.

3) Amaury u. Descamps, l. c. p. 1565; Amagat, l. c.; Tait, l. c.

4) Mendelejeff, Chem. Ber. **7.** p. 486 u. 1389. 1874.

5) Regnault-Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) **31.** p. 477. 1851; Amaury u. Descamps, Compt. rend. **68.** p. 1564. 1869; Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 410. 1883; Pagliani u. Vicentini, Nuov. cim. (3) **16.** p. 27. 1884.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass selbst die Bestimmungen mit Wasser bei 15° zu einer Prüfung auf die Güte der bestimmten Constanten k nicht geeignet sind, da sie untereinander um mehr schwanken, als der Werth von k beträgt, wenigstens für die beiden zur Bestimmung der Compressibilität von Salzlösungen benutzten Piëzometer.

Die fünf Beobachtungsreihen, die mit Wasser bei Zimmertemperatur in den drei Piëzometern I, II, III angestellt wurden, sind in der folgenden Tab. IV niedergelegt.

IV. Ausgekochtes Wasser in den drei Piëzometern I, II, III bei Zimmertemperatur.

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Volumenabnahme für 1 mm in Millionteln
in Piëzometer I bei 17,08°.		
mm		
400,07	23,61	0,05901
299,57	17,71	5913
199,90	11,68	5843
100,03	5,79	5788
	Mittel	0,05860
in Nr. I bei 19,90°.		
299,23	17,85	0,05967
200,17	11,38	5683
100,63	5,69	5652
	Mittel	0,05767
in Nr. II bei 15,90°.		
mm		
499,48	29,97	0,06000
400,44	23,33	5826
300,06	17,80	5933
	Mittel	0,05920
in Nr. II bei 19,41°.		
299,70	17,49	0,05835
199,60	11,68	5853
	Mittel	0,05844
in Nr. III bei 17,18°.		
414,58	23,97	0,05782
309,92	17,37	5603
199,53	10,94	5483
	Mittel	0,05623

Als Temperatur einer Beobachtungsreihe ist hierbei das arithmetische Mittel der beiden Ablesungen der Temperatur des Wasserbades zu Anfang und am Ende einer Reihe angegeben. Die Temperatur des Wasserbades war bei allen im Laufe dieser Untersuchung angestellten Versuchen am Ende gewöhnlich etwas (meist 0,01°) niedriger als zu Anfang, trotz des durch Zahlen nachweisbaren, immer vorhandenen Strebens der umgebenden Luft, die Temperatur des ganzen Systems zu erhöhen. Diese Temperaturabnahme erklärt sich dadurch, dass durch Bildung von Wasserdampf unter der Glocke der Luft-

pumpe beim Evacuiren dem Wasserbade Wärme entzogen wird. Da diese Wärmeabnahme annähernd ersetzt wird durch Wärmezufuhr aus der umgebenden Luft, war die Temperatur der Wasserbäder immer hinreichend constant; die Benutzung eines Wasserbades unter der Glocke der Luftpumpe bildet sonach keine Fehlerquelle, vielmehr macht sie eine andere Fehlerquelle, der besonders von den Herren Röntgen und Schneider[1]) grosse Bedeutung beigelegt wird, nämlich die durch die umgebende Luft hervorgebrachten Temperaturschwankungen unschädlich; freilich ist diese Fehlerquelle bei der hier angewandten Methode wegen der Kürze der Beobachtungszeit an sich schon geringer, als bei allen anderen Methoden. Auch für die Eisbäder, um dies des Zusammenhanges wegen hier einzuschalten, war die Benutzung unter der Glocke der Luftpumpe kein Nachtheil, wie schon daraus erhellt, dass von 25 Eisbädern 16 die Temperatur 0° behielten; dieses günstige Ergebniss stammt daher, dass die Oberflächenschicht, deren immer zunehmende Temperatur dichtere Wasserschichten entstehen lässt, die durch ihr Herabsinken die Constanz der Temperatur 0° gefährden, Abkühlung durch Verbrauch von Verdampfungswärme erleidet.

Folgende Tab. V bringt eine Zusammenstellung der Resultate für die fünf Beobachtungsreihen. Um vergleichbare Werthe zu erhalten, ist mit Hülfe der ermittelten Werthe und des Regnault-Grassi'schen Werthes für die Compressibilität des Wassers bei 0° diejenige bei 15° linear interpolirt worden nach der Relation:

$$\mu = \mu_0 \cdot (1 + m \cdot t), \tag{2}$$

wo μ_0 die Compressibilität des Wassers bei 0° und m eine Constante ist, die als „Temperaturfactor" bezeichnet werden soll.

Die in der letzten Verticalreihe der nachfolgenden Tab. V angeführten Werthe für die Compressibilität des Wassers bei 15° stimmen zunächst untereinander recht gut überein; dieses Ergebniss, erhalten durch fünf Beobachtungsreihen mit drei Piëzometern von sehr verschiedenen Constanten k, von denen die eine

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 180.

z. B. mehr als dreimal kleiner ist, als eine andere, liefert den Beweis für die Brauchbarkeit der hier benutzten Methode zur Bestimmung der Constanten k und macht die Gültigkeit der ermittelten Werthe von k sehr wahrscheinlich. Die Uebereinstimmung der Resultate untereinander gestattet, das Mittel der fünf Werthe, $46{,}36 . 10^{-6}$, als die Compressibilität des Wassers bei 15° und den Temperaturfactor $-0{,}005\,221$ im Folgenden vergleichsweise zu benutzen.

V. Volumenänderung von Wasser in Millionteln des Volumens.

Piëzometer Nr.	Const. $k . 10^6$	Temp. $t°$	Scheinbare Volumenabnahme für 1 mm	1 Atm.	Wahre Volumenabnahme	Temperaturfactor m	$\mu . 10^6$ bei 15°
I	1,35	17,08°	0,05860	44,54	45,89	−0,005 134	46,43
I	1,35	19,0	5767	43,83	45,18	5 357	46,26
II	0,90	15,90	5920	44,99	45,89	5 513	46,14
II	0,90	19,41	5844	44,42	45,32	5 100	46,45
III	3,24	17,18	5623	42,74	45,98	4 999	46,58
					Mittel	−0,005 221	46,36

Ein Vergleich des hier für die Compressibilität des Wassers bei 15° ermittelten Werthes mit den Werthen früherer Beobachter (cf. Tab. III) zeigt, dass der gefundene Werth zwischen den früher erhaltenen liegt, wodurch die soeben gezogenen Schlüsse erhärtet werden.

Schliesslich ist noch zur Controle der negativen Constanten k des anderweits nicht benutzten Piëzometers IV eine Beobachtungsreihe mit Wasser bei 16,5° angestellt worden, die für die scheinbare Compressibilität $\delta . 10^6$ 47,43 ergeben hat, also mit Benutzung der negativen Constanten für die wahre Compressibilität 46,59 liefert, ein Ergebniss, das mit den Resultaten nach:

Grassi	Quincke	Pagliani u. Vicentini	eigner Beobachtung[1])
46,84	46,94	45,37	45,97

recht gut übereinstimmt, insofern der Werth zwischen diesen liegt.

1) Grassi, l. c. p. 477; Quincke, l. c. p. 410; Pagliani u. Vicentini, l. c. p. 172; Eigene Beobachtung cf. p. 27.

Die Versuche zur Bestimmung der Compressibilität wässeriger Chloridlösungen.

Da die Compressibilität eine Function der Temperatur ist, machten sich, um auch bei höherer Temperatur als 0° einen vergleichbaren Werth zu erhalten, zwei Beobachtungsreihen für jede Lösung nöthig. Das Auskochen der Salzlösungen kurz vor ihrem Gebrauche hatte leider den Nachtheil, dass die Lösungen ihre Concentration änderten, und daher nicht immer der gewünschte Salzgehalt vorhanden war.

Von Chlornatrium wurden sechs Lösungen untersucht, hiervon fünf bei zwei Temperaturen, während eine Lösung, Nr. II, nur bei 14,76° beobachtet wurde; von dieser ist angenommen, dass die Compressibilität bei 15°, auf welche Temperatur zum Vergleiche die Werthe interpolirt wurden, so wenig von derjenigen bei 14,76° abweiche, dass diese für jene gesetzt werden dürfe. Mit Ausnahme der Lösung IV konnten alle Chlornatriumlösungen in einem Schneebade untersucht werden; alle anderen Salzlösungen mussten sich mit Eisbädern begnügen.

Die fünf Chlorkaliumlösungen sind mit Ausnahme von Nr. V bei zwei Temperaturen untersucht worden, ebenso die fünf Chlorammoniumlösungen.

Chlorcalciumlösungen wurden sieben bei zwei Temperaturen untersucht; von der 38-procentigen Lösung VII ist die Nullgradbestimmung hier nicht zu verwenden, weil diese Lösung bei 0°, wohl infolge zu grosser Zähigkeit, beim Auspumpen der Luft ihr Volumen nicht vergrösserte. Bei 17,7° untersucht, zeigte dieselbe Lösung bei Anwendung relativ grosser Druckzunahmen (500 mm) eine Erscheinung, die an anderen Salzlösungen niemals, wohl aber früher von mir an anderen Flüssigkeiten, besonders an Benzol beobachtet worden war, ein Zurückschlagen der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr bald nach Wiederherstellung des barischen Gleichgewichtes unter der Glocke der Luftpumpe. Man wird geneigt sein, diese Erscheinung in das Gebiet der elastischen Nachwirkung von Flüssigkeiten zu verweisen; indessen lässt sich das Zurückschlagen der Flüssigkeitskuppe auch einfach mit

einer Volumenvergrösserung durch Compressionswärme in den sehr empfindlichen Piëzometern erklären. Die Gleichung der mechanischen Wärmetheorie[1]:

$$\frac{dT}{T} = \frac{13{,}596}{424} \cdot \frac{d_p v}{c_p} \cdot dp, \tag{3}$$

wo die partielle Ableitung $d_p v / dT$ die Aenderung des Volumens mit der Temperatur bei constantem Druck, T die absolute Temperatur, p den Druck (1 mm Quecksilberdruck bei 0° als Einheit) und c_p die in Calorien gemessene specifische Wärme eines homogenen Körpers bei constantem Druck darstellt, liefert für den Grenzfall, wo eine 40-procentige Chlorcalciumlösung bei 25° der hunderttheiligen Scala in dem empfindlichsten Piëzometer I eine Druckzunahme von 500 mm erleidet, als Temperaturzunahme 0,0033°. Da das Piëzometer I nun so empfindlich ist, dass eine 40-procentige Chlorcalciumlösung im Capillarrohr um 1 mm steigt, wenn die Temperatur um 0,0033° zunimmt, so beträgt das Steigen dieser Salzlösung durch Compressionswärme gerade 1 mm, wird also auch dann sichtbar sein, wenn dieser Grenzfall nicht ganz erreicht wird.

Chlorbariumlösungen wurden fünf, Chlorstrontiumlösungen vier bei zwei Temperaturen untersucht.

Folgende Tab. VI bringt die scheinbare Volumenabnahme von Salzlösungen, wie sie die Beobachtungsreihen direct ergeben haben; die Anordnung der Verticalreihen ist dieselbe, wie oben bei II und IV, die Horizontalreihen stellen wieder Sätze von Beobachtungen dar.

Tab. VII gibt eine Zusammenstellung der in VI festgestellten Mittelwerthe für die scheinbare Volumenabnahme durch den Druck von 1 mm, ferner die daraus berechnete scheinbare und die wahre Compressibilität.

Tab. VIII bringt die aus den Beobachtungen bei zwei Temperaturen für 15° interpolirte Compressibilität und die dabei verwandten Temperaturfactoren m.

1) Abgeleitet aus der für homogene Körper aufgestellten Relation (4) in Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1. p. 186. 1876.

VI. Scheinbare Volumenabnahme von Salzlösungen durch hydrostatischen Druck.

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlornatriumlösung I.					
mm	bei 0°		mm	bei 16,44°	
300,00	19,16	0,06386	499,75	29,21	0,05845
200,33	12,93	6452	401,25	23,61	5884
	Mittel	0,06419	300,70	17,30	5754
			200,13	11,31	5653
				Mittel	0,05784
Chlornatriumlösung II.			**Chlorkaliumlösung V.**		
	bei 14,76°			bei 0°	
400,58	23,13	0,05775	500,50	21,86	0,04367
300,12	17,10	5696	400,40	17,38	4341
199,84	11,09	5550	300,20	12,95	4313
100,58	5,44	5404	199,97	8,59	4294
	Mittel	0,05606		Mittel	0,04329
Chlornatriumlösung III.					
	bei 0°			bei 15,0°	
499,78	22,83	0,04567	500,23	21,57	0,04311
400,70	18,27	4559	401,35	17,14	4271
300,08	13,59	4528	300,28	13,16	4383
200,08	8,97	4485	200,00	8,58	4290
100,48	4,50	4482	100,13	4,19	4182
	Mittel	0,04524		Mittel	0,04287
Chlornatriumlösung IV.					
	bei 0,06°			bei 21,98°	
500,47	20,85	0,04165	500,00	21,37	0,04274
400,03	16,47	4117	400,57	17,08	4265
300,50	12,46	4148	299,83	12,40	4134
	Mittel	0,04143		Mittel	0,04224
Chlornatriumlösung V.					
	bei 0°			bei 16,44°	
500,13	17,18	0,03434	299,88	10,71	0,03571
400,38	13,81	3450	199,93	7,08	3543
300,83	10,61	3531	100,15	3,49	3481
100,38	3,57	3553		Mittel	0,03532
	Mittel	0,03492			

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlornatriumlösung VI.					
mm	bei 0°		mm	bei 15,46°	
500.15	15,25	0,03049	500,10	15,64	0,03126
400,68	11,89	2967	400,28	12,66	3164
300,08	9,35	3117	299,88	9,74	3248
200.13	6,33	3166	200,30	6,33	3161
100.25	3,18	3168		Mittel	0,03175
	Mittel	0,03093			
Chlorkaliumlösung I.					
	bei 0°			bei 15,85°	
500,00	31,15	0,06229	500,03	32,22	0,06444
400,13	24,64	6159	400,07	24,50	6124
299,83	18,58	6196	300,17	18,19	6060
	Mittel	0,06195		Mittel	0,06209
Chlorkaliumlösung II.					
	bei 0°			bei 16,01°	
400,07	23,70	0,05925	399,80	22,18	0,05547
299,90	17,77	5925	298,93	16,36	5484
199,67	11,62	5822	200,00	10,86	5430
	Mittel	0,05891	99,50	5,25	5277
				Mittel	0,05435
Chlorkaliumlösung III.					
	bei 0°			bei 15,21°	
500,23	27,88	0,05574	500,20	26,58	0,05314
400,17	22,32	5577	399,97	20,06	5015
299,63	16,37	5465	299,37	14,70	4909
	Mittel	0,05539		Mittel	0,05079
Chlorkaliumlösung IV.					
	bei 0°			bei 13,75°	
500,37	23,75	0,04747	500,57	23,44	0,04682
400,27	18,77	4689	400,37	18,32	4576
299,90	14,08	4696	299,90	13,64	4549
200,03	9,35	4672	199,67	8,78	4394
	Mittel	0,04701		Mittel	0,04550
Chlorammoniumlösung I.					
	bei 0°			bei 18,35°	
500,27	32,89	0,06574	500,27	29,28	0,05854
400,23	26,12	6525	400,43	22,87	5712
300,03	19,39	6463	300,80	16,73	5562
	Mittel	0,06521		Mittel	0,05709

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlorammoniumlösung II.					
mm	bei 0,05°		mm	bei 20,85°	
499,97	27,88	0,05577	500,07	26,42	0,05284
400,30	22,10	5520	400,13	20,64	5158
300,70	16,53	5497	300,40	15,43	5137
	Mittel	0,05531		Mittel	0,05193
Chlorammoniumlösung III.					
	bei 0°			bei 16,98°	
500,40	26,90	0,05375	500,43	26,57	0,05310
400,30	21,22	5301	400,20	20,79	5195
299,90	15,64	5205	300,07	15,52	5173
	Mittel	0,05294		Mittel	0,05226
Chlorammoniumlösung IV.					
	bei 0°			bei 21,01°	
499,30	24,71	0,04949	500,00	22,46	0,04492
400,13	19,97	4991	400,30	17,87	4463
300,40	14,81	4930	300,10	13,49	4495
	Mittel	0,04957		Mittel	0,04483
Chlorammoniumlösung V.			**Chlorcalciumlösung VII.**		
	bei 18,66°			bei 17,68°	
500,13	21,73	0,04345	500,00	11,94	0,02388
400,20	16,93	4231	400,27	9,72	2429
300,43	12,34	4106	299,90	7,83	2610
	Mittel	0,04227		Mittel	0,02476
Chlorcalciumlösung I.					
	bei 0,05°			bei 17,14°	
500,33	31,43	0,06283	400,47	26,16	0,06532
400,33	24,91	6223	299,90	18,56	6188
300,07	18,50	6165	201,07	12,15	6042
199,63	12,15	6087		Mittel	0,06254
	Mittel	0,06190			
Chlorcalciumlösung II.					
	bei 0°			bei 16,34°	
500,37	26,79	0,05353	500,27	30,88	0,06174
400,33	21,17	5289	400,23	24,20	6046
300,37	15,87	5282	300,27	17,00	5660
	Mittel	0,05308		Mittel	0,05960
Chlorcalciumlösung III.					
	bei 0°			bei 15,53°	
500,07	22,99	0,04598	500,20	24,12	0,04822
400,23	18,58	4642	400,37	18,70	4671
299,93	13,71	4570	300,37	13,89	4624
200,07	9,35	4671	200,47	9,23	4603
	Mittel	0,04620		Mittel	0,04680

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlorcalciumlösung IV.					
mm	bei 0°		mm	bei 16,96°	
500,53	20,38	0,04071	500,07	19,18	0,03835
400,27	15,90	3973	400,67	15,74	3929
299,63	11,69	3900	299,87	11,68	3895
200,37	7,82	3904	200,03	7,61	3807
	Mittel	0,03962		Mittel	0,03867
Chlorcalciumlösung V.					
	bei 0,04°			bei 22,10°	
499,83	19,23	0,03848	500,03	19,43	0,03886
400,57	15,22	3799	400,57	15,43	3852
300,37	11,15	3712	300,10	11,36	3787
	Mittel	0,03786		Mittel	0,03842
Chlorcalciumlösung VI.					
	bei 0,12°			bei 15,69°	
500,40	16,38	0,03273	500,27	18,34	0,03666
400,73	12,83	3201	400,20	14,23	3555
299,93	9,43	3145	300,33	10,37	3452
200,27	6,05	3023	200,03	6,88	3416
	Mittel	0,03161		Mittel	0,03522
Chlorbariumlösung I.					
	bei 0°			bei 18,91°	
500,93	32,58	0,06503	501,00	29,39	0,05867
400,97	25,49	6357	401,07	22,87	5703
300,33	19,13	6368	300,78	16,68	5547
	Mittel	0,06409		Mittel	0,05706
Chlorbariumlösung II.					
	bei 0°			bei 19,06°	
499,87	30,20	0,06041	499,80	28,04	0,05611
400,17	24,21	6049	400,63	22,60	5642
300,10	18,01	6001	300,87	16,67	5542
	Mittel	0,06030		Mittel	0,05598
Chlorbariumlösung III.					
	bei 0,04°			bei 21,31°	
500,53	28,38	0,05670	500,20	26,66	0,05330
399,97	22,43	5607	400,47	21,16	5285
300,33	16,81	5599	300,30	15,73	5237
	Mittel	0,05625		Mittel	0,05284

Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 mm $\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlorbariumlösung IV.					
mm	bei 0°		mm	bei 21,21°	
500,30	24,60	0,04917	500,17	25,59	0,05116
400,80	20,06	5006	401,03	19,90	4962
300,13	14,74	4914	300,10	13,65	4547
	Mittel	0,04946		Mittel	0,04875
Chlorbariumlösung V.					
	bei 0°			bei 18,90°	
499,80	23,41	0,04684	500,03	23,40	0,04680
400,30	18,97	4739	400,13	18,29	4571
300,57	14,03	4666	300,50	13,60	4526
	Mittel	0,04696	200,57	8,91	4442
				Mittel	0,04555
Chlorstrontiumlösung I.					
	bei 0,01°			bei 16,30°	
500,20	33,98	0,06794	500,00	29,39	0,05879
400,10	27,95	6985	400,27	23,34	5832
300,17	20,64	6877	300,27	17,04	5672
	Mittel	0,06885		Mittel	0,05794
Chlorstrontiumlösung II.					
	bei 0°			bei 18,73°	
500,20	29,51	0,05900	500,20	27,31	0,05459
400,50	23,30	5818	399,98	21,52	5382
300,20	17,36	5783	300,23	16,15	5378
	Mittel	0,05834		Mittel	0,05406
Chlorstrontiumlösung III.					
	bei 0,17°			bei 17,57°	
500,33	22,94	0,04585	500,33	24,12	0,04821
400,07	18,09	4523	400,20	18,80	4699
300,17	13,56	4414	299,80	13,91	4640
	Mittel	0,04507		Mittel	0,04720
Chlorstrontiumlösung IV.					
	bei 0°			bei 19,69°	
500,08	19,60	0,03919	500,10	21,68	0,04335
400,20	15,48	3869	400,23	15,67	3917
300,10	11,26	3752	299,50	11,83	3951
	Mittel	0,03847		Mittel	0,04068

VII. Volumenänderung wässeriger Chloridlösungen.

Nr.	Procentgehalt	Temperatur $t°$	Piëzometerconstante $k \cdot 10^6$	scheinbare für 1 mm	scheinbare für 1 Atm.	wahre für 1 Atm.
			Chlornatriumlösungen.			
I	1,32	0°	0,90	0,06419	48,79	49,7
I	„	16,44	0,90	5784	43,96	44,9
II	3,51	14,76	1,35	5606	42,61	44,0
III	13,53	0	1,35	4524	34,38	35,7
III	„	15,0	1,35	4287	32,58	33,9
IV	18,18	0,06	1,35	4143	31,49	32,8
IV	„	21,98	1,35	4224	32,11	33,5
V	22,16	0	1,35	3492	26,54	27,9
V	„	16,44	1,35	3532	26,84	28,2
VI	26,21	0	1,35	3093	23,51	24,9
VI	„	15,46	1,35	3175	24,13	25,5
			Chlorkaliumlösungen.			
I	2,52	0°	0,90	0,06195	47,08	48,0
I	„	15,85	0,90	6209	47,19	48,1
II	5,35	0	0,90	5891	44,77	45,7
II	„	16,01	0,90	5435	41,28	42,2
III	10,68	0	1,35	5539	42,09	43,4
III	„	15,21	1,35	5079	38,61	40,0
IV	16,81	0	0,90	4701	35,73	36,6
IV	„	13,75	0,90	4550	34,58	35,5
V	22,83	0	0,90	4329	32,90	33,8
			Chlorammoniumlösungen.			
I	2,29	0°	1,35	0,06521	49,56	50,9
I	„	18,35	1,35	5709	43,39	44,7
II	11,62	0,05	„	5531	42,04	43,4
II	„	20,85	„	5193	39,47	40,8
III	17,58	0	„	5294	40,26	41,6
III	„	16,98	„	5226	39,72	41,1
IV	21,58	0	„	4957	37,67	39,0
IV	„	21,01	„	4483	34,07	35,4
V	26,30	18,66	„	4227	32,13	33,5
			Chlorcalciumlösungen.			
I	3,86	0,05°	1,35	0,06190	47,04	48,4
I	„	17,14	„	6254	47,53	48,9
II	8,01	0	0,90	5308	40,34	41,2
II	„	16,34	0,90	5960	45,30	46,2
III	14,08	0	„	4620	35,12	36,0
III	„	15,53	„	4680	35,57	36,5
IV	22,50	0	1,35	3962	30,11	31,5
IV	„	16,96	„	3867	29,39	30,7

Nr.	Procentgehalt	Temperatur t^0	Piëzometerconstante $k \cdot 10^6$	scheinbare für 1 mm	scheinbare für 1 Atm.	wahre für 1 Atm.
			Chlorcalciumlösungen. (Fortsetzung.)			
V	23,06	0,04°	1,35	0,03786	28,77	30,1
V	„	22,10	„	3842	29,19	30,5
VI	28,23	0,12	„	3161	24,03	25,4
VI	„	15,69	„	3522	26,76	28,1
VII	37,89	17,68	0,90	2476	18,82	19,7
			Chlorbariumlösungen.			
I	2,11	0°	1,35	0,06409	48,71	50,1
I	„	18,91	„	5706	43,37	44,7
II	4,52	0	0,90	6030	45,82	46,7
II	„	19,06	„	5598	42,54	43,4
III	10,84	0,04	„	5625	42,75	43,7
III	„	21,81	„	5284	40,15	41,1
IV	18,44	0	1,35	4946	37,58	38,9
IV	„	21,21	„	4875	37,04	38,4
V	20,16	0	„	4696	35,70	37,1
V	„	18,90	„	4555	34,62	36,0
			Chlorstrontiumlösungen.			
I	1,24	0,01°	1,35	0,06885	52,32	53,7
I	„	16,30	„	5794	44,03	45,4
II	6,43	0	„	5834	44,34	45,7
II	„	18,73	„	5406	41,09	42,4
III	17,70	0,17	„	4507	34,26	35,6
III	„	17,57	„	4720	35,87	37,2
IV	27,26	0	„	3847	29,23	30,6
IV	„	19,69	„	4068	30,91	32,3

VIII. Volumenabnahme von Chloridlösungen durch hydrostatischen Druck von einer Atmosphäre.

Lösung Nr.	Procentgehalt	Spec. Gewicht bei 15°	$\mu \cdot 10^6$ bei 0°	$\mu \cdot 10^6$ bei t^0	Temperatur t^0	Temperaturfactor m	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°
Wasser	0°	1,0000	50,3	46,4	15°	−0,005 221	46,4
			Chlornatriumlösungen.				
I	1,32	1,0095	49,7	44,9	16,4°	−0,005 912	45,3
II	3,51	0254	—	44,0	14,8	—	44,0
III	13,53	1002	35,7	33,9	15,0	−0,003 358	33,9
IV	18,18	1366	32,8	33,5	22,0	+0,000 859	33,3
V	22,16	1688	27,9	28,2	16,4	+0,000 654	28,2
VI	26,21	2028	24,9	25,5	15,5	+0,001 614	25,5

Lösung Nr.	Procentgehalt	Spec. Gewicht bei 15°	$\mu . 10^6$ bei 0°	$\mu . 10^6$ bei $t°$	Temperatur $t°$	Temperaturfactor m	$\mu . 10^6$ bei 15°
			Chlorkaliumlösungen.				
I	2,52	1,0164	48,0	48,1	15,9°	+0,000 145	48,1
II	5,35	346	45,7	42,2	16,0	−0,004 772	42,4
III	10,68	705	43,4	40,0	15,2	−0,005 267	40,0
IV	16,81	1133	36,6	35,5	13,8	−0,002 283	35,4
V	22,83	1569	33,8	—	—	—	—
			Chlorammoniumlösungen.				
I	2,29	1,0072	50,9	44,7	18,4°	−0,006 604	45,9
II	11,62	355	43,4	40,8	20,9	−0,002 847	41,5
III	17,58	525	41,6	41,1	17,0	−0,000 764	41,1
IV	21,58	636	39,0	35,4	21,0	−0,000 391	36.5
V	26,30	766	—	33,5	18,7	—	—
			Chlorcalciumlösungen.				
I	3,86	1,0329	48,4	48,9	17,1°	+0,000 593	48,8
II	8,01	0693	41,2	46,2	16,3	+0,007 360	45,8
III	14,08	1249	36,0	36,5	15,5	+0,000 805	36,5
IV	22,50	2080	31,5	30,7	17,0	−0,001 349	30,8
V	23,06	2137	30,1	30,5	22,1	+0,000 630	30,4
VI	28,23	2687	25,4	28,1	15,7	+0,006 908	28,0
VII	37,89	3784	—	19,7	17,7	—	—
			Chlorbariumlösungen.				
I	2,11	1,0193	50,1	44,7	18,9°	−0,005 640	45,8
II	4,52	0415	46,7	43,4	19,1	3 684	44,1
III	10,84	1041	43,7	41,1	21,3	2 801	41,8
IV	18,44	1899	38,9	38,4	21,2	0 654	38,6
V	20,16	2082	37,1	36,0	18,9	1 542	36,2
			Chlorstrontiumlösungen.				
I	1,24	1,0113	53,7	45,4	16,3°	−0,009 482	46,0
II	6,43	0589	45,7	42,4	18,7	−0,003 797	43,1
III	17,70	1736	35,6	37,2	17,6	+0,002 599	37,0
IV	27,26	2869	30,6	32,3	19,7	+0,002 790	31,9

Um zunächst die für die Compressibilität von Chloridlösungen bei 0 und bei 15° erhaltenen Werthe für die Lösungen eines und desselben Salzes miteinander vergleichen zu können, ist zu den Procentgehalten p als Abscissen die millionfache Compressibilität $\mu . 10^6$ bei 0 und 15° als Ordinate auf beiliegender Tafel (Fig. 2) eingetragen, und sind die Spitzen der aufeinander folgenden Ordinaten sind durch Gerade verbunden worden.

Für die Chlornatriumlösungen zeigt die 0°-Curve einen

sehr regelmässigen Verlauf, wie er andererseits kaum wieder gefunden wurde; die Benutzung von Schneebädern bei Chlornatriumlösungen legt die Vermuthung nahe, dass der unregelmässige Verlauf der anderen Curven zum Theil durch Temperaturschwankungen veranlasst worden sein mag.

Die Anomalie des Wassers, bei höherer Temperatur eine kleinere Compressibilität zu besitzen als bei 0°, lässt erwarten, dass verdünnte Salzlösungen, die ja auch die übrigens in viel kleinerem Temperaturintervall auftretende Anomalie des Wassers zeigen, über dem Gefrierpunkte ein Maximum der Dichte zu besitzen[1]), in weit stärkerem Maasse, d. h. bis zu einer höheren Concentration, der Anomalie des Wassers in Bezug auf die Veränderlichkeit der Compressibilität mit der Temperatur folgen, weil diese Anomalie ein ausgedehnteres Temperaturgebiet umfasst als jene. Der Vergleich der 0°- und der 15°-Curve für die Chlornatriumlösungen bestätigt denn auch diese Erwartung; erst bei einer Concentration von 17,3 Proc., wo sich in der Zeichnung beide Curven schneiden, verschwindet die Anomalie.

Bemerkenswerth ist ferner für die Chlornatriumlösungen, dass von dem Procentgehalte an, wo der Temperaturfactor m positive Werthe besitzt, diese sehr wenig schwanken und immer einen sehr kleinen Betrag haben, für diese Lösungen charakteristische Eigenschaften, von denen die letztere schon Grassi (cf. p. 15) an einer stark concentrirten Lösung bemerkte.

Für die Chlorkaliumlösungen hat die 0°-Curve ebenfalls einen gleichmässigeren Verlauf, als die 15°-Curve; diese zeigt eine auffallende Erscheinung, anfangs ein Steigen, d. h. sehr verdünnte Chlorkaliumlösungen besitzen bei 15° eine grössere Compressibilität als Wasser von derselben Temperatur. Da die gleiche Eigenthümlichkeit bei 0 oder 15° auch verdünnte Lösungen anderer Salze zeigen, soll dieselbe unten gemeinschaftlich besprochen werden. Weiter ist die Compressibilität von Chlorkaliumlösungen in allen Concentrationen bei höherer Temperatur kleiner als bei 0°; auch

1) Vgl. die Zusammenstellung der bezüglichen Untersuchungen für Chlornatriumlösungen von Zöppritz, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 505. 1871.

mit dieser Eigenthümlichkeit stehen diese Lösungen nicht vereinzelt da, vielmehr tritt sie bei den Lösungen anderer Salze reiner hervor.

Die Chlorammoniumlösungen zeigen die beiden gleichen Anomalien wie die Chlorkaliumlösungen: Sehr verdünnte Lösungen besitzen, hier bei 0°, eine grössere Compressibilität als Wasser, und die Compressibilität ist für alle Concentrationen bei 0° grösser als bei 15°. Dass die Chlorammoniumlösungen sich unter denjenigen Lösungen befinden, die alle vorkommenden Anomalien vereint zeigen, darf nach den bisher gesammelten Erfahrungen nicht überraschen; denn in Bezug auf die Aenderung des Volumens beim Lösen von wasserfreien Salzen in Wasser[1]), auf das electrische Leitungsvermögen[2]) und auf die Cohäsion[3]) von Salzlösungen, auf den Absorptionscoëfficienten für Kohlensäure[4]), auf die electromotorische Kraft eines aus zwei Lösungen und einem Metall zusammengesetzten galvanischen Elementes[5]) und endlich in Bezug auf die Verdünnungswärme von Salzlösungen[6]). bildet Chlorammonium eine Ausnahme.

Die für die Chlorcalciumlösungen entworfenen Curven zeigen die grösste Unregelmässigkeit, wohl infolge der relativ grossen Schwankungen bei den Versuchen mit diesen Lösungen. Sehr schön zeigt die 15°-Curve die Anomalie verdünnter Lösungen.

Alle untersuchten Chlorbariumlösungen besitzen bei 0° eine grössere Compressibilität, als bei höherer Temperatur.

Die Anomalie verdünnter Salzlösungen zeigen die Chlorstrontiumlösungen am auffallendsten; die 15°-Curve ist fast genau eine Gerade, obwohl die Schwankungen in den ermittelten Werthen keine kleinen sind. Bemerkenswerth ist der Schluss aus dem parallelen Laufe beider Curven von ca.

1) Dilatation statt Contraction.
2) F. Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 233. 1875.
3) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 339. 1877.
4) Mackenzie, Wied. Ann. **1.** p. 451. 1877.
5) Kittler, Wied. Ann. **15.** p. 391. 1882.
6) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883. **3.** p. 23.

17 Proc. an, dass für stärker concentrirte Lösungen der Einfluss der Temperatur auf die Compressibilität von der Concentration unabhängig ist, wie bei den Chlornatriumlösungen.

Vergleichung der numerischen Resultate mit denen anderer Beobachter.

In der folgenden Tab. IX sind die Werthe für die Compressibilität von wässerigen Chloridlösungen angeführt, wie sie andere Beobachter fanden und soweit ihnen hier vergleichbare Werthe gegenübergestellt werden konnten. Die Werthe der Herren Röntgen und Schneider für die relativ scheinbare Compressibilität mussten nach der dazu angegebenen Relation[1]), die freilich keine besonders bestimmte Constante für das Piëzometer benutzt, umgerechnet werden. In einer soeben erschienenen Abhandlung von Hrn. Braun[2]) finden sich vier Bestimmungen der Compressibilität von gesättigten Salzlösungen, von denen hier diejenige für Chlornatrium zum Vergleiche dienen kann.

Soweit dies meine Untersuchungen gestatten, sind in der letzten Verticalreihe die hier gefundenen Werthe bei derselben Temperatur angeführt. Bei allen erwähnten Bestimmungen der Compressibilität sind zehn Atmosphären Druck nicht überschritten worden, daher die dort erhaltenen Werthe mit den meinigen wohl vergleichbar.

IX. Compressibilität wässeriger Chloridlösungen.

Lösung von	Procentgehalt	Compressibilität $\mu . 10^6$ bei t^0	Temp. t^0	Beobachter[3])	Compressibilität nach eigener Beobachtung
NaCl	15,3	34,9	18,0°	Wertheim	33,5 bei 18,5°
„	24	25,7	18,1		27,6 „ 15
„	15,32	32,1	18,5	Grassi	33,5 „ 18,5
$CaCl_2$	23,05	30,6	17.3		30,5 „ 17,3

1) cf. Röntgen u. Schneider, l. c. p. 199.

2) Braun, Sitzungsber. d. Münch. Acad., math.-phys. Classe. 1886. p. 209.

3) Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) **23.** p. 473. 1848; Grassi, ib. (3) **31.** p. 478. 1851.

Lösung von	Procentgehalt	Compressibilität $\mu . 10^6$ bei t^0	Temp. t^0	Beobachter	Compressibilität nach eigener Beobachtung
KCl	4,76	41,9	15	Amaury u. Descamps	43,6 „ 15
„	13,04	35,6	15		38,2 „ „
NaCl	4,05	42,9	18	Röntgen und Schneider	42,6 „ 18
„	8,27	39,4	„		39,3 „ „
„	14,07	35,2	„		35,2 „ „
„	20,06	31,3	„		30,9 „ „
KCl	4,88	43,2	„		43,3 „ 15
„	9,90	40,2	18,1		40,4 „ „
AmCl	3,51	44,3	18		44,4 „ 18
„	7,23	42,5	17,9		42,9 „ 17,9
NaCl	26,2	27	1	Braun	24,9 „ 0

Die hier ermittelten Werthe stimmen mit denen anderer Beobachter recht gut überein, besonders gut mit den gleichzeitig festgestellten Werthen der Herren Röntgen und Schneider.

Die Anomalie verdünnter Lösungen einiger Salze.

Die in der soeben dargelegten Uebereinstimmung begründete Sicherheit der hier ermittelten Werthe kommt auch den Bestimmungen mit verdünnten Lösungen zu, von denen einige insofern Anomalien ergeben haben, als ihre Compressibilität grösser als diejenige des Wassers gefunden wurde. Bei den Versuchen mit den schwächsten Lösungen gegenüber denen mit concentrirten Lösungen sind ausserdem alle Fehlerquellen, gleichviel welcher Entstehungsart, auf ein Minimum reducirt. Wenn im besonderen die vier die erwähnte Anomalie ergebenden Beobachtungsreihen mit den schwächsten Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium in einem Wasserbad und von Chlorammonium und Chlorstrontium in einem Eisbade einzeln betrachtet werden, zeigt sich bei keiner dieser Reihen eine Erscheinung, die Bedenken veranlassen könnte.

Die Thatsache, dass die Anomalie verdünnter Salzlösungen immer nur bei einer der beiden Beobachtungstempera-

Amaury u. Descamps, Compt. rend. **68.** p. 1564. 1869; Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29.** p. 186—194. 1886; Braun, Sitzungsber. d. Münch. Acad., math.-phys. Classe. 1886. p. 209.

turen auftritt, zeigt, wie immer die Anomalie sich erklären lasse, jedenfalls eine grosse Abhängigkeit der Compressibilität von der Temperatur.

Während in anderen bisher beobachteten Fällen, wo eine geringe Menge Salz eine physikalische Eigenschaft des Wassers wesentlich modificirt (electrisches Leitungsvermögen, Capillarconstante), die Modification immer in dem Sinne statthat, in dem das Salz überhaupt, auch in grösseren Mengen, die betreffende Eigenschaft des Wassers modificirt, vergrössern, obgleich Salze in Wasser gelöst, im Allgemeinen die Compressibilität desselben verkleinern, geringe Quantitäten einiger Salze die Compressibilität des Wassers. Für solche Salze gibt es immer eine Lösung, welche dieselbe Compressibilität besitzt, wie Wasser von derselben Temperatur. — Es gibt also Salzlösungen, deren Compressibilität grösser ist, als die Compressibilität desjenigen Bestandtheiles der Lösung, der am meisten compressibel ist. Aehnliche Erscheinungen sind bei Mischungen für andere physikalische Constanten beobachtet worden, z. B. für die specifische Wärme von Wasser-Alkoholgemischen mit geringem Alkoholgehalt[1]), bei denen diese Constante grösser ist, als diejenige des Wassers. Aber auch für dieselbe physikalische Constante bestehen Analogien, so z. B. ist nach Pagliani und Palazzo[2]) die Compressibilität von allen Alkohol-Wassergemischen, welche bei ca. 20° weniger als 38 Proc. und bei 0° weniger als 50 Proc. Alkohol enthalten, kleiner als die Compressibilität des Wassers, desjenigen Bestandtheiles der Gemische mit der kleineren Compressibilität; man beachte auch hier den starken Einfluss der Temperatur auf die Compressibilität. Was aber schon beim Mischen als dem einfacheren Processe statthat, darf umsoweniger beim Lösen überraschen.

Ferner haben Colladon und Sturm[3]) beobachtet, dass absorbirte Luft die Compressibilität des Wassers verkleinert, also auch hier eine analoge Erscheinung, indem die Com-

1) Schüller, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 116. 1871; Dupré u. Page, ib. Ergbd. 5. p. 221. 1871.

2) Pagliani u. Palazzo, Atti di Torino. 19. p. 1017—1036. 1884.

3) Colladon u. Sturm, l. c. p. 142.

pressibilität der Vereinigung von Luft und Wasser kleiner ist, als diejenige des Bestandtheiles mit der kleineren Compressibilität.

Für die Anomalien bei höherer Temperatur und bei 0° ist übrigens je ein Wahrscheinlichkeitsgrund anzuführen. Durch das Streben mancher Salze, die Anomalie des Wassers, bei 0° eine grössere Compressibilität zu besitzen, als bei höherer Temperatur, bei einer geringen Concentration auszugleichen, ist, in der graphischen Darstellung betrachtet, ein Steigen der 15°-Curve erklärlich; so wenigstens liesse sich die Anomalie bei den Chlorcalciumlösungen deuten. Ferner liegt bei sehr verdünnten Salzlösungen, als welche wenigstens die 1,24-procentige Chlorstrontiumlösung angesehen werden darf, der Gefrierpunkt sehr wenig unter 0°, wie besonders für Chlornatriumlösungen und zwar mehrfach[1]) festgestellt worden ist. Wenn daher sehr verdünnte Salzlösungen bei 0° untersucht werden, so ist sehr wohl denkbar, dass der Ausscheidungsprocess von festem Salz, wie er bei dem Gefrieren einer jeden Salzlösung statthat, bei der wenig über dem Gefrierpunkte der Salzlösung liegenden Beobachtungstemperatur 0° durch Umlagerung der kleinsten Theilchen bereits eingeleitet wird. In diesem Uebergangsstadium der Salzlösungen sind Anomalien sehr wahrscheinlich; freilich müssten dann auch für andere Constanten solche beobachtet werden. Hr. F. Kohlrausch, der sich seit mehr als einem Jahrzehnt mit verdünnten Salzlösungen als Electrolyten beschäftigt, hat nach eigener Angabe[2]) früher nicht schwächere als fünfprocentige Salzlösungen bei der Discussion der Resultate benutzt; wohl habe er auch schwächere Lösungen untersucht, bei diesen aber hätten sich Unregelmässigkeiten gezeigt; daher habe er früher die Resultate bei den Versuchen mit schwachen Lösungen ausgeschieden. Ein Gleiches glaubte ich hier nicht thun zu dürfen, da eine durch sichere Beobachtungen festgestellte Anomalie schliesslich auch zur Erforschung der Natur von Salzlösungen dienen kann.

1) Vgl. die Zusammenstellung der Resultate von Despretz, Karsten, u. Rossetti bei Zöppritz, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 505. 1871.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 163. 1885.

Resultate.

Die für die Compressibilität wässeriger Chloridlösungen bei 0 und 15° ermittelten Werthe, die, in Tab. VIII auf p. 36 angeführt, in Figur 2 der Tafel I im gegenseitigen Zusammenhange, in ihrer Beziehung zur Concentration der Salzlösungen dargestellt sind, führen zu folgenden Schlüssen, natürlich unter der Beschränkung, dass diese nur für die untersuchten Salzlösungen, und zwar nur bis zu dem Salzgehalte gültig sind, bis zu dem sie beobachtet wurden, und nur in dem Temperaturgebiet Berechtigung haben, das bei den Beobachtungen gewählt wurde.

1. Die Compressibilität wässeriger Lösungen eines und desselben Chlorides ist bei derselben Temperatur im Allgemeinen um so kleiner, je concentrirter die Lösung ist.

2. Geringe Quantitäten verschiedener Salze modificiren die Compressibilität des Wassers sehr verschieden, und zwar hängt diese Modification ausser von der Quantität des gelösten Salzes und von diesem selbst wesentlich von der Temperatur ab.

3. Schwache Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei ca. 15° und von Chlorammonium und Chlorstrontium bei 0° besitzen eine grössere Compressibilität als Wasser von derselben Temperatur.

Es gibt daher immer eine Lösung dieser Salze, welche dieselbe Compressibilität besitzt, wie Wasser von derselben Temperatur.

4. Alle verdünnten Salzlösungen zeigen in Bezug auf die Temperatur die Anomalie des Wassers, bei 0° eine grössere Compressibilität zu besitzen, als bei höherer Temperatur.

Diese Eigenschaft verdünnter Salzlösungen, die bisher bei Flüssigkeiten nur für Wasser und Glycerin[1]) bekannt war, liefert eine Reihe von Flüssigkeiten mit demselben anomalen Verhalten wie Wasser.

1) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 409. 1883.

5. Die Lösungen von Chlorammonium und Chlorcalcium, wahrscheinlich auch diejenigen von Chlorkalium, besitzen bei jeder Concentration die Eigenschaft des Wassers, eine mit wachsender Temperatur abnehmende Compressibilität.

6. Die Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlorstrontium verhalten sich von einer gewissen, bei den verschiedenen Salzen sehr verschieden starken Concentration an wie die meisten Flüssigkeiten: Die Compressibilität wächst mit der Temperatur, und zwar ist für die stärker concentrirten Lösungen von Chlornatrium und Chlorstrontium der Einfluss der Temperatur von der Concentration unabhängig, für die ersteren Lösungen im besonderen sehr gering.

7. Derjenige Concentrationsgrad, von dem an die Lösungen dieser drei Salze sich normal verhalten, liefert für jedes derselben eine Lösung mit der Eigenschaft, dass ihre Compressibilität von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Eigenschaft von Flüssigkeiten war bisher nicht bekannt.

8. Wenn die Salze nach der Grösse der Compressibilität gleichconcentrirter Lösungen geordnet werden — um dies zu erleichtern und einer späteren Benutzung wegen wurde Tab. X entworfen — zeigt sich bei 0° von den zehnprocentigen Lösungen an dieselbe Reihenfolge, abgesehen von $CaCl_2$, das bei den zehnprocentigen Lösungen noch unter NaCl steht:

$$AmCl,\ BaCl_2,\ KCl,\ SrCl_2,\ CaCl_2,\ NaCl.$$

Bei 15° ist die Reihenfolge bis auf eine Vertauschung von KCl mit $SrCl_2$ dieselbe, nur kommt sie erst von 15 Proc. an rein zur Geltung. Die Herren Röntgen und Schneider[1]) haben als Reihenfolge derselben Chloride, welche hier untersucht wurden:

$$AmCl,\quad KCl,\quad NaCl$$

gefunden, wenn Lösungen mit äquivalenten Mengen Salz in derselben Menge Wasser miteinander verglichen werden.

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 189.

X. Compressibilität von Chloridlösungen, interpolirt für ganze Procente.

Lösung von	bei 0°					bei 15°				
	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.
NaCl	45,5	39,7	34,8	30,6	25,8	42,5	37,5	33,7	30,9	26,3
KCl	46,0	43,7	38,6	35,1	—	43,1	40,3	36,7	35,4	—
AmCl	48,7	44,7	42,4	40,0	—	44,6	42,3	41,3	38,3	—
$CaCl_2$	46,4	39,5	35,5	32,8	28,3	48,0	42,7	35,8	32,5	29,5
$BaCl_2$	46,5	44,0	41,1	37,2	—	44,0	42,1	40,0	36,4	—
$SrCl_2$	47,9	42,5	38,1	34,4	31,7	43,9	41,2	38,5	35,8	33,1

Rechnet man für die Lösungen dieser drei Salze die Procentgehalte der Tab. VIII in die Anzahl Molecüle Salz um, die in 100 Molecülen Wasser gelöst sind, und interpolirt dann die Compressibilität auf runde Molecülzahlen, so zeigen die drei Salze, wenn man sie nach der Grösse der Compressibilität ihrer wässerigen Lösungen mit äquivalenten Mengen Salz ordnet, für alle Concentrationen und bei 0 und 15° dieselbe Reihenfolge, wie sie von den Herren Röntgen und Schneider festgestellt wurde.

Chlorstrontium liegt in der hier aufgestellten Reihenfolge immer zwischen Chlorbarium und Chlorcalcium, in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass „die Verbindungen des Strontiums in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fast stets zwischen den Verbindungen des Calciums und des Bariums angetroffen werden“.[1])

Eine einfache Beziehung der Compressibilität zur Dichtigkeit der Salzlösungen lässt sich nicht ermitteln. Im Vergleiche mit gleichconcentrirten Lösungen anderer Salze besitzen die Chlorammoniumlösungen mit der kleinsten Dichtigkeit die grösste Compressibilität; freilich widersprechen die Chlorammoniumlösungen selbst in der Abhängigkeit ihrer Compressibilität von der Temperatur einer einfachen Beziehung zwischen Compressibilität und Dichtigkeit. Für die Lösungen anderer Salze als Chlorammonium macht sich das Streben geltend, eine um so grössere Compressibilität zu besitzen,

1) Gerlach, l. c. p. 101.

je grösser die Dichtigkeit ist, immer gleichconcentrirte Lösungen verschiedener Salze miteinander verglichen.

Beziehung der Compressibilität wässeriger Chloridlösungen zum Aequivalentgewicht der gelösten Salze.

Die Differenz zwischen der Compressibilität μ_0 des Wassers und derjenigen μ_p einer p-procentigen Salzlösung bei derselben Temperatur ist ein Maass für die Modification, welche das in Wasser gelöste Salz in der Compressibilität desselben hervorruft. Multiplicirt man diese aus den Werthen der Tab. X gebildeten Differenzen mit dem Aequivalentgewicht M_s des gelösten Salzes, so hat das Product für gleichconcentrirte Lösungen angenähert einen und denselben Werth c:

$$(\mu_0 - \mu_p) \cdot M_s = c. \tag{4}$$

Nur die Lösungen von Chlorammonium mit dessen geringer Modification der Compressibilität des Wassers und dem kleinen Aequivalentgewicht folgen dieser Gesetzmässigkeit nicht; bei der Ausnahmestellung der Chlorammoniumlösungen darf dieses Ergebniss nicht überraschen. Die Werthe des Productes auf der linken Seite von (4) für die Lösungen der anderen Chloride bei 0° sind in der folgenden Tab. XI zusammengestellt. Bei den fünfprocentigen Lösungen sind die Abweichungen vom Mittel noch zu gross, als dass schon bei dieser Concentration die Gesetzmässigkeit rein zur Geltung käme.

Die Abweichungen der einzelnen Werthe c sind nicht gross; sie übertreffen z. B. nicht die direct vergleichbaren Abweichungen, welche die Herren F. Kohlrausch und O. Grotrian[1]) für eine ähnliche Beziehung bei der electrischen Leitungsfähigkeit von Chloridlösungen erhalten haben. Dividirt man die Proportionalitätsfactoren c (vorletzte Verticalreihe) durch die Procente p, so erhält man fast eine und dieselbe Zahl c_1 gleich 0,000 116; daher gilt folgende Gesetzmässigkeit, die für die Werthe der Compressibilität

1) F. Kohlrausch u. O. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 236. 1875.

XI. Beziehung der Compressibilität von Metallchloridlösungen zum Aequivalentgewicht der gelösten Salze.

Lösung von	Compressibilität μ_p bei 0°	Aequivalentgewicht M_s	$(\mu_0 - \mu_p) \cdot M_s$	Abweich. vom Mittel
		10 Proc.		
$BaCl_2$	0.000 014 0	208	0,00130	+11
$(KCl)_2$	43 7	149	98	−21
$SrCl_2$	42 5	158	123	+ 4
$(NaCl)_2$	39 7	117	124	+ 5
$CaCl_2$	39 5	111	120	+ 1
		Mittel	0,00119	
		15 Proc.		
$BaCl_2$	0.000 041 1	208	0,00171	− 3
$(KCl)_2$	38 6	149	174	0
$SrCl_2$	38 0	158	178	+ 4
$CaCl_2$	35 5	117	164	−10
$(NaCl)_2$	34 8	111	181	+ 7
		Mittel	0,00174	
		20 Proc.		
$BaCl_2$	0,000 037 2	208	0,00272	+37
$(KCl)_2$	35 1	149	226	− 9
$SrCl_2$	34 4	158	251	+16
$CaCl_2$	32 8	117	194	−41
$(NaCl)_2$	30 6	111	231	− 4
		Mittel	0,00235	
		25 Proc.		
$SrCl_2$	0,000 031 7	158	0.00294	+19
$CaCl_2$	28 3	117	244	−31
$(NaCl)_2$	25 8	111	287	+12
		Mittel	0,00275	

bei 15° erst von den 15-procentigen Lösungen an rein zur Geltung kommt:

9. Die Modification, welche ein in Wasser gelöstes Metallchlorid in der Compressibilität desselben hervorruft, ist von einem gewissen Salzgehalte an dem Procentgehalt der Lösung an Salz direct und dem Aequivalentgewichte des Salzes umgekehrt proportional.

$$(5) \qquad \mu_0 - \mu_p = c_1 \cdot \frac{p}{M_s} = C.p.$$

Von einem gewissen Procentgehalte an ist also die Compressibilität einer Metallchloridlösung angenähert eine lineare Function des Procentgehaltes, oder: von einer gewissen Abscisse p an müssen die Curven, deren Ordinaten die Compressibilität darstellen, gerade Linien sein, deren Richtungsconstanten dem Aequivalentgewicht des Salzes umgekehrt proportional sind.

Führt man statt des Procentgehaltes p die Anzahl a Molecüle Salz, die in 100 Molecülen Wasser vom Aequivalentgewicht M_w gelöst sind, vermittelst der Relation:

$$(6) \qquad a = 100 \cdot \frac{p \cdot M_w}{(100 - p) M_s}$$

in die Gesetzmässigkeit (5) ein, so gelangt man zu der Gleichung einer Hyperbel mit den Variabeln a und μ, ebenso wie die Herren Röntgen und Schneider[1]) diese Beziehung fanden. Freilich erhärtet die hier zunächst gefundene einfachere Relation (5) nicht die Behauptung[2]) der Herren Röntgen und Schneider, dass das Verhalten der Lösungen in Bezug auf Compressibilität übersichtlicher sei, wenn nicht Lösungen gleichen Procent-, sondern gleichen Molecülgehaltes miteinander verglichen werden.

Eine Anwendung der Compressibilität von wässerigen Chloridlösungen.

Die Volumenverminderung ΔV, die beim Lösen eines wasserfreien Salzes in Wasser oder in einer seiner wässerigen Lösungen die Volumeneinheit der Lösung erleidet, die Contraction, entsteht durch Wirkung von Molecularkräften, die durch das Zusammentreten von Salz und Wasser oder Salzlösung erweckt werden. Dieselbe Aenderung ΔV, die irgend welche Molecularkräfte erzeugen, kann durch hydrostatischen Druck hervorgebracht werden, und zwar sei der Druck, der dieselbe Wirkung hat wie jene Molecularkräfte,

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 193.
2) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 166.

nämlich die Erzeugung der Contraction, der „Contractionsdruck" genannt. Unter Contractionsdruck — sein Analogon im Falle einer Dilatation der „Dilatationszug" — sei also verstanden die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der Volumeneinheit der entstehenden Salzlösung um den Betrag der Contraction bewirken.

Der Contractionsdruck liefert ein Maass der in ihrer Wirkung diesem gleichen Molecularkräfte, die bei dem Process des Lösens auftreten, nicht aller dieser Kräfte, sondern nur desjenigen Theils derselben, der sich in seiner Wirkung durch Volumenänderung kundgibt; denn es ist wahrscheinlich, dass die erweckten Molecularkräfte auch innere Veränderungen irgend welcher Art hervorrufen, die sich nicht so leicht wie diejenigen des Volumens bemerkbar machen, es sei denn durch Abgabe oder Verbrauch von Wärme. Immerhin ist es aber schon interessant, diesen einen Theil der Molecularkräfte messen zu können.

Wenn Salz in einer seiner Lösungen gelöst wird, so vertheilt sich die Contraction auf das in der Volumeneinheit vorhandene Volumen α der primären Lösung und auf das in demselben Raume vorhandene Volumen β Salz. Das Gesetz dieser Vertheilung ist aber nicht bekannt, daher das vorgelegte Problem nicht direct lösbar, auch dann nicht, wenn die Compressibilität fester Salze bekannt wäre; denn wenn man mit Hülfe dieser Grösse auch den Einfluss des festen Salzes berücksichtigen könnte, so würde man doch immer noch die Annahme machen müssen, dass die Compressibilität des gelösten Salzes dieselbe sei, wie die des festen. Die letztere habe ich übrigens zu bestimmen versucht, nämlich aus der Volumenänderung eines Gemenges von Salz und einer Flüssigkeit, also mittelst einer Methode, die derjenigen zur Bestimmung thermischer Constanten von festen Körpern analog ist, vor dieser aber den Vorzug geniesst, dass das Gesetz der Druckvertheilung bekannt ist, während die Vertheilung der Wärme in einer solchen Combination noch unbekannten Gesetzen folgt. Als Flüssigkeit wurde Benzol, dann Steinöl, als Salz in einem hessischen Tiegel geschmolzenes Chlornatrium gewählt; aber es wollte

trotz stundenlangen Auskochens des Gemenges und Behandlung desselben unter der Glocke der Luftpumpe die Luft von der sehr grossen Oberfläche des Salzes sich nicht vollständig entfernen lassen. Diesem Uebelstande wurde schliesslich dadurch abgeholfen, dass als Flüssigkeit die bei 0° gesättigte Lösung desjenigen Salzes (Chlorammonium) gewählt wurde, dessen Constante bestimmt werden sollte, und das durch Abkühlung auf 0° einer bei höherer Temperatur gesättigten Salzlösung in dem Piëzometer sich ausgeschieden hatte. Aber auch diese Methode lieferte bisher wegen der geringen Quantitäten Salz, die sich ausscheiden, keine genügenden Resultate; Hrn. Braun[1]) indessen ist es später nach genau derselben Methode gelungen, für vier Salze die Compressibilität zu bestimmen.

Es wird angenommen, dass, wenn nur geringe Quantitäten Salz zu der Salzlösung I treten, die sicherlich geringe Volumenänderung, welche die in die Volumeneinheit der resultirenden Lösung II eintretende Menge Salz erleidet, so klein sei, dass sie gegen die Volumenänderung, welche das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen der Lösung I erfährt, vernachlässigt werden dürfe. Dieselbe Aenderung ΔV, welche die Volumeneinheit der Salzlösung II erleidet, soll nach Annahme nur das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen α der Lösung I erfahren. In 1 Vol. der Lösung II sind enthalten:

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{100-p'}{100-p}\cdot\dfrac{\sigma'}{s} = \alpha \text{ Vol. Salzlösung I und} \\ \dfrac{p'-p}{100-p}\cdot\dfrac{\sigma'}{\sigma_1} = \beta \text{ Vol. Salz,} \\ \alpha \text{ Vol. Lösung I} + \beta \text{ Vol. Salz} = 1 \text{ Vol. Lösung II,} \end{cases}$$

wo σ' das specifische Gewicht der p'-procentigen Lösung II und s das nach Annahme allein modificirte specifische Gewicht der p-procentigen Lösung I, mit dem dieselbe in die Lösung II eintritt, σ_1 das specifische Gewicht des Salzes ist.

1) Braun, Sitzungsber. der Münch. Acad., math.-phys. Cl. 1886. p. 208.

α Vol. der Lösung I erleiden eine Aenderung ΔV[1]), folglich erleidet 1 Vol. dieser Lösung die Aenderung $\Delta V/\alpha$. Wohl darf die kleine Volumenänderung vernachlässigt werden, welche das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen β Salz erfährt, nicht aber β selbst. Dieselbe Aenderung denke man sich nun hervorgebracht durch den Contractionsdruck P, d. h. die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der Volumeneinheit der p'-procentigen Lösung II um ΔV oder der p-procentigen Lösung um $\Delta V/\alpha$ bewirken; dann erzeugt eine Atmosphäre Druck eine Aenderung der Volumeneinheit der Lösung I um:

$$\frac{\Delta V}{\alpha \,.\, P} = \frac{\Delta V}{(1-\beta)\,.\,P},$$

wenn Druckzunahme und Volumenabnahme auch bei diesen, wie sich zeigen wird, sehr grossen Druckkräften als einander proportional angesehen werden dürfen. Da das specifische Gewicht s in α nicht bekannt, ist α vermittelst der Relation (7) durch β ersetzt worden. Diejenige Aenderung aber, welche die Volumeneinheit einer Flüssigkeit durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre erleidet, ist die Compressibilität dieser Flüssigkeit, hier also die Compressibilität μ_p der p-procentigen Lösung I; folglich ist:

$$\frac{\Delta V}{(1-\beta)\,.\,P} = \mu_p,$$

woraus durch Ersetzen des Werthes β aus (7):

$$P = \frac{\Delta V}{\left[1 - \frac{p'-p}{100-p}\,\frac{\sigma'}{\sigma_1}\right]\cdot \mu_p} \quad \ldots \quad (8)$$

Der durch diese Relation bestimmte Contractionsdruck P als die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der

1) Streng genommen erleidet die Contraction ΔV nicht die Volumeneinheit der Lösung II, sondern das Volumen $1 + \Delta V$ derselben, oder, unter Berücksichtigung der gemachten Annahme, nicht das Volumen α der Lösung I, sondern das Volumen $\alpha + \Delta V$. Da indessen der Einfluss dieses sehr kleinen Summanden ΔV nur darin besteht, dass Glieder geschaffen werden, die in den Relationen ΔV in höheren Potenzen auftreten lassen, diese aber, wie eigens hierzu angestellte Rechnungen ergeben haben, gegen das Glied mit der ersten Potenz hier vernachlässigt werden dürfen, kann die oben angegebene Beziehung als richtig angesehen werden.

Volumeneinheit der p'-procentigen Lösung II um den Betrag der Contraction ΔV bewirken, wenn die p'-procentige Lösung II aus der p-procentigen Lösung I entsteht, kann zunächst keine directe Verwendung finden, da er auch eine Function des Procentgehaltes p ist und daher mit diesem variirt; oder: P stellt nur den partiellen Contractionsdruck dar, nur diejenigen Druckkräfte, welche pro Volumeneinheit beim Entstehen der Lösung II aus I ausgeübt werden; gewünscht wird aber der totale Contractionsdruck, den die Molecularkräfte pro Volumeneinheit von Wasser angefangen bis zur Fertigstellung der Salzlösung ausgeübt haben. Um diesen zu erhalten, wird als primäre Lösung Wasser genommen und durch Zusetzen einer geringen Menge Salz die erste resultirende Lösung geschaffen. In diesem Falle ist der partielle Contractionsdruck P_0 gleich dem totalen. Wenn nun die so erhaltene Salzlösung, von der die Volumeneinheit einen Contractionsdruck P_0 erlitten hat, zur primären Lösung I einer neuen Lösung II gewählt wird, bei deren Entstehung der partielle Contractionsdruck P entwickelt wird, so ist, da die Lösung II in der Volumeneinheit α Vol. der primären Lösung I enthält, von der die Volumeneinheit den Contractionsdruck P_0, also α Vol. $\alpha . P_0$ Atmosphären erlitten haben, zu dem partiellen Druck P dieser Bruchtheil α von P_0 zu addiren, um den Totaldruck zu erhalten, den pro Volumeneinheit der p'-procentigen Lösung Molecularkräfte im ganzen ausgeübt haben:

$$\Sigma P = P + \alpha . P_0.$$

Hierauf wird die resultirende Lösung, indem Salz zugesetzt wird, zur primären Lösung einer neuen Lösung; indem man so fortschreitet, ist allemal zu dem partiellen Druck, den die Relation (8) liefert, der Bruchtheil α des totalen Druckes ΣP der primären Lösung zu addiren, um den totalen Contractionsdruck der resultirenden Lösung pro Volumeneinheit zu erhalten.

Folgende Tab. XII gibt die Resultate der Berechnung, wie sie für die oben benutzten Salzlösungen angestellt wurde. Alle Functionen der Temperatur sind auf 15° bezogen. Das theoretische specifische Gewicht τ wurde berechnet nach der Relation:

$$\tau = \frac{100 - p}{\frac{100 - p'}{\sigma} + \frac{p' - p}{\sigma_1}},$$

wo σ und σ_1 die beobachteten specifischen Gewichte der Salzlösung I und des Salzes bedeuten, die letzteren sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein p. 89—99 entnommen; die Contraction ΔV wurde berechnet nach der Relation:

$$\Delta V = \frac{\sigma' - \tau}{\sigma'},$$

wo σ' das beobachtete specifische Gewicht der resultirenden Lösung II. Die vorletzte Verticalreihe enthält den nach der Relation (8) berechneten partiellen Contractionsdruck beim Entstehen der resultirenden Lösung aus der primären, die letzte Reihe den totalen Contractionsdruck.

XII. Contractionsdruck in der Volumeneinheit von wässerigen Chloridlösungen.

Primäre Lös. I		Resultirende Lösung II				Partieller Contractionsdr.	Totaler Contractionsdr.
Salzgehalt p	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°	Salzgehalt p'	Spec. Gewicht beobacht. σ'	Spec. Gewicht theoret. τ	Contraction ΔV	P	ΣP
			NaCl-Lösungen.				
Proc.		Proc.			Vol.	Atm.	Atm.
0	46,36	1,82	1,0095	1,0074	0,001313	35,86	35,9
1,32	45,3	3,51	1,0254	1,0216	3706	82,7	118,2
3,51	44,0	13,53	1,1002	1,0843	14452	347,2	459,1
13,53	33,9	18,18	1,1366	1,1299	5895	178,8	624,9
18,18	33,6	22,16	1,1688	1,1633	4706	145,3	758,7
22,16	28,2	26,21	1,2028	1,1972	4656	170,3	902,0
			KCl.				
0	46,4	2,52	1,0164	1,0126	0,003739	81,7	81,7
2,52	48,1	5,35	1,0348	1,0310	3672	77,6	158,0
5,35	42,4	10,68	1,0705	1,0684	6632	161,3	314,5
10,68	40,0	16,81	1,1133	1,1053	7186	186,8	489,2
			AmCl.				
0	46,4	2,29	1,0072	1,0079	−0,00070	− 15,2	− 15,2
2,29	45,9	11,62	1,0355	1,0407	502	−147,4	−161,6
11,62	41,5	17,58	1,0525	1,0583	551	−139,7	−293,2
17,58	41,1	21,58	1,0636	1,0684	451	−113,6	−396,8

Primäre Lös. I		Resultirende Lösung II				Partieller Contractionsdr.	Totaler Contractionsdr.
Salzgehalt p	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°	Salzgehalt p'	Spec. Gewicht beobacht. σ'	Spec. Gewicht theoret. τ	Contraction ΔV	P	ΣP
			$CaCl_2$.				
Proc.		Proc.			Vol.	Atm.	Atm.
0	46,4	3,86	1,0329	1,0217	0,010843	238,2	238,2
3,86	48,8	8,0	1,0693	1,0549	13467	281,7	514,9
8,01	45,8	14,08	1,1249	1,1071	15824	357,5	855,2
14,08	36,5	22,50	1,2080	1,1820	21523	623,8	1433,4
22,50	30,8	23,06	1,2137	1,2120	01401	45,6	1473,3
23,06	30,4	28,23	1,2687	1,2518	13321	455,6	1872,2
			$BaCl_2$.				
0	46,4	2,11	1,0193	1,0159	0,003366	72,4	72,4
2,11	45,8	4,52	1,0415	1,0381	3264	71,7	153,6
4,52	44,1	10,84	1,0041	1,0943	8876	205,0	355,7
10,84	41,8	18,44	1,1899	1,1756	12018	295,2	641,5
18,44	38,6	20,16	1,2082	1,2075	0579	15,1	652,4
			$SrCl_2$.				
0	46,4	1,24	1,0113	1,0084	0,002868	62,1	62,1
1,24	46,0	6,43	1,0589	1,0482	10105	223,6	284,5
6,43	43,1	17,70	1,1736	1,1494	20621	501,7	773,1
17,70	37,0	27,26	1,2869	1,2640	17795	505,7	1241,0

Um vergleichbare Werthe zu erhalten, müssen die Zahlen der letzten Verticalreihe für runde Molecülzahlen interpolirt werden; dies ist in der folgenden Tab. XIII geschehen, wo die erste Verticalreihe die Anzahl a Molecüle Salz angibt, die in 100 Molecülen Wasser gelöst sind (umgerechnet nach der Relation (6) auf p. 49), die zweite bringt den interpolirten totalen Contractionsdruck P (früher ΣP genannt) für äquivalente Salzmengen, die dritte ist entstanden durch Division der Grössen P der zweiten durch die entsprechenden a der ersten, um die Uebersicht zu erleichtern; in der letzten Reihe sind die Verhältnisse des Contractionsdruckes einer Metallchloridlösung zu demjenigen einer Lösung mit äquivalenter Menge Chlornatrium gebildet.

XIII. Contractionsdruck von wässerigen Chloridlösungen mit äquivalenten Salzmengen.

Auf 100 Mol. aq. a Salz	Contractionsdruck P	$\frac{P}{a}$	Verhältniss der Contractionsdrucke
	$(NaCl)_2$.		
Mol.	Atm.		
0,5	104,1	208,2	1
1	199,3	199,3	1
2	383,6	191,8	1
3	556,0	185,3	1
4	702,7	175,7	1
5	838,1	167,6	1
	$(KCl)_2$.		
0,5	120,9	241,8	1,16
1	223,9	223,9	1,12
2	412,4	206,2	1,08
		Mittel	1,12
	$(AmCl)_2$.		
0,5	— 24,0	—48,0	—
1	— 64,3	—64,3	—
2	—114,7	—72,4	—
3	—236,9	—79,0	—
4	—334,0	—83,5	—

Auf 100 Mol. aq. a Salz	Contractionsdruck P	$\frac{P}{a}$	Verhältniss der Contractionsdrucke
	$CaCl_2$.		
Mol.	Atm.		
0,5	183,2	366,4	1,76
1	365,2	365,7	1,78
2	675,2	337,6	1,76
3	951,1	317,0	1,71
4	1233,1	308,3	1,76
5	1510,1	302,0	1,80
6	1772,6	395,4	—
		Mittel	1,76
	$BaCl_2$.		
0,5	182,0	364,0	1,75
1	339,8	339,8	1,71
2	643,4	321,7	1,67
		Mittel	1,71
	$SrCl_2$.		
0,5	187,2	374,4	1,80
1	346,2	346,2	1,74
2	626,8	313,4	1,63
3	914,5	304,8	1,65
4	1171,5	292,9	1,67
		Mittel	1,70

Vorstehende Tabelle liefert zunächst folgendes gemeinschaftliche Resultat:

10. Der Contractionsdruck, resp. Dilatationszug wässeriger Chloridlösungen ist der Anzahl von gelösten Salzmolecülen nicht proportional, vielmehr erzeugen die ersten Molecüle Salz einen relativ grösseren Contractionsdruck, resp. kleineren Dilatationszug als die folgenden.

Dieses Resultat entspricht den Thatsachen, dass die ersten Molecüle Salz eine relativ grössere Contraction[1]), resp. kleinere Dilatation hervorbringen, als die folgenden. Die letztere Thatsache fand ich nirgends ausgesprochen; daher

1) Gerlach, l. c. p. 68 u. Nicol. Proc. Roy. Soc. Edinb. 1881 82. p. 819.

habe ich dieselbe mit den Gerlach'schen Beobachtungen [1]) festzustellen versucht und bestätigt gefunden.

Die letzte Verticalreihe zeigt für die Lösungen desselben Salzes eine Constanz der Verhältnisse der Contractionsdrucke von Metallchloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz, und weiter ist die mittlere Verhältnisszahl bei den Lösungen der Chloride von Metallen der alkalischen Erden, Calcium, Barium und Strontium, fast genau dieselbe, daher gelten folgende Gesetzmässigkeiten:

11. Die Concentrationsdrucke von Metallchloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz in derselben Menge Wasser sind einander proportional, von Lösungen von Chloriden der Erdalkalimetalle im besonderen einander gleich.

Die mittlere Verhältnisszahl des Contractionsdruckes der $CaCl_2$-Lösungen zu demjenigen der Chlornatriumlösungen, 1,76, ist der Verhältnisszahl 1,74 der Aequivalentgewichte von Calcium und Natrium so sehr benachbart, dass für die Lösungen dieser beiden Metallchloride noch folgende Gesetzmässigkeit gilt:

12. Die Contractionsdrucke von Lösungen äquivalenter Mengen von Chlornatrium und Chlorcalcium in derselben Menge Wasser verhalten sich bei gleichem Chlorgehalte wie die Aequivalentgewichte der beiden Metalle, die mit Chlor das Salz bilden.

Schliesslich soll hier noch ein Versuch erwähnt werden, der, ebenfalls nach der Luftdruckverminderungsmethode angestellt, eine Abhängigkeit des Leitungswiderstandes eines Electrolyten vom Drucke feststellen sollte. Zur Messung des Widerstandes wurde die von Hrn. F. Kohlrausch ausgebildete Brückenmethode mit Inductionsströmen und Telephon gewählt, wie sie Hr. G. Wiedemann [2]) beschreibt. Es ergab sich, dass der electrische Leitungswiderstand einer 26,4-procentigen Chlornatriumlösung durch den Druck von beinahe einer Atmosphäre sich jedenfalls nicht mehr als

1) Gerlach, l. c. p. 11.

2) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 1. p. 477. 1882.

0,07 Proc. ändert, in Uebereinstimmung mit dem gleichzeitig festgestellten Resultate des Hrn. Fink[1]) für eine 26,39-procentige Chlornatriumlösung, deren Leitungswiderstand bei Anwendung von 500 Atmosphären Druck um noch nicht 1 Proc. verändert gefunden wurde.

Heidelberg, im Februar 1887.

III. *Ueber die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs;* von *K. Olszewski.*

(Hierzu Taf. I Fig. 3.)

In meiner Notiz[2]) über die Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten der flüssigen Sauerstoffes habe ich bereits in allgemeinen Umrissen die Methode dargelegt, deren ich mich bediente, um durch Messung des aus einem genau bestimmbaren Volumen flüssigen Sauerstoffes erhaltenen Gasvolumens die Dichte und den Ausdehnungscoëfficienten des ersteren abzuleiten. Diese Methode ist frei von Fehlerquellen und liefert genaue und übereinstimmende Resultate. Die auf die angegebene Weise bestimmten Dichten verschiedener verflüssigter Gase lassen sich jedoch nicht miteinander vergleichen, da die erhaltenen Flüssigkeitsvolumina bei ungleichen Temperaturen und unter verschiedenem Drucke gemessen werden, und sich auch die bestimmten Dichten zunächst nur auf diese Temperaturen und auf den während der Bestimmung stattgehabten Druck beziehen. Nun können aber die Dichten der verflüssigten Gase — wegen ihres sehr grossen Ausdehnungscoëfficienten, und weil sich ihr Volumen mit dem Drucke bedeutend ändert — bei verschiedenen Temperaturen und ungleichem Drucke sehr verschieden sein. Da aber eine Dichtebestimmung verschiedener verflüssigter Gase

1) Fink, Wied. Ann. 26. p. 481. 1885.
2) K. Olszewski, Wien. Anz. 20. März 1884. Nr. IX.

bei derselben Temperatur und demselben Drucke unmöglich ist, eine Bestimmung bei derselben Temperatur und verschiedenem Drucke nur für einige wenige Gase bewerkstelligt werden könnte: so entschloss ich mich, dieselbe bei allen Gasen für denselben, d. h. für den gewöhnlichen atmosphärischen Druck, und bei den diesem Drucke entsprechenden, mit der Natur der Gase wechselnden Siedetemperaturen zu bestimmen.[1])

I. Beschreibung des Apparates.

Der von mir verwendete Apparat ist derselbe, dessen ich mich seit September 1883 zur Verflüssigung des Wasserstoffes und der anderen sogenannten constanten Gase bediente. Bereits in einem am 21. Januar 1884 in einer Sitzung der Krakauer Academie der Wissenschaften verlesenen Briefe, sowie in den Comptes rendus, 98. p. 365. 1884, habe ich hervorgehoben, dass es mir infolge der Construction dieses Apparates gelungen sei, durch vollständige Ausschliessung der erwärmenden Einwirkung des den flüssigen Sauerstoff umgebenden Aethylens den ersteren sowohl bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, als auch im Vacuum durch einge Minuten im Sieden zu erhalten.

Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. Den hauptsächlichsten Bestandtheil bildet die 30 cm lange Verflüssigungsglasröhre *a*, von 3,5 mm Wanddicke und 14 mm innerem Durchmesser. Um das Gelingen der Experimente zu sichern, und einem Zustandekommen gefährlicher Explosionen möglichst vorzubeugen, wurde der Vorrichtung und Erprobung dieser Röhre ganz besondere Sorgfalt gewidmet. Zunächst wurde das eine Ende derselben sorgfältig zugeschmolzen und die Oeffnung am anderen Ende etwas erweitert. Hierauf wurde sie in eine grössere und weitere eiserne Röhre, welche mit gebrannter Magnesia gefüllt war, so hineingeschoben, dass ihre Wände von den Wänden der letzteren überall durch eine hinlänglich dicke Magnesialage

1) Einen wissenschaftlichen Werth hätten unstreitig die Bestimmungen der Dichten unfern von den kritischen Punkten der betreffenden Gase, zu welchem Zwecke der von mir früher angegebene Apparat verwendet werden könnte.

geschieden waren; das Ganze wurde dann in einem Verbrennungsgasofen auf dunkle Rothglühhitze erwärmt und durch längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die noch heisse Röhre wurde schliesslich mit einer dicken Lage heisser Asche umgeben und bis zur vollständigen Abkühlung in derselben belassen.

Auf diese Art vorgerichtet, erwies sich die Glasröhre sowohl gegen hohen Druck, als auch gegen raschen Temperaturwechsel in hohem Grade widerstandsfähig. Durch mehr wie zwei Jahre bediente ich mich derselben bei allen meinen Versuchen über die Verflüssigung und das Gefrieren der Gase; trotz mehr als 100 Experimenten, hatte ich währnnd dieser zwei Jahre keine einzige Explosion, obschon während eines jeden solchen Versuches die Röhre beiläufig durch anderthalb Stunden einem Drucke von 50—70 Atmosphären ausgesetzt war.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist das oben erweiterte Ende der Röhre in die Messingfassung *b* eingefügt, welche mittelst eines Schraubengewindes auf den oberen Theil der Messingfassung *c* aufgeschraubt werden kann. Das Gewinde wird vorher mit Siegellack bestrichen und heiss aufgeschraubt; es kommt dadurch ein Verschluss zu Stande, welcher sich selbst für einen Druck von 70 Atmosphären stets ausreichend erwies. Der obere Theil der Messingfassung *c* hat zwei Oeffnungen; die eine für das Wasserstoffthermometer, dessen Kugel bis auf den Grund von *a* reicht und mit der Thermometerröhre *d* durch ein capillares und elastisches Glasröhrchen in Verbindung steht; die andere zur Verbindung der Röhre *a* mit einer verzweigten Kupferröhre *e*, welche je nach Bedarf hinüberführt 1) zu dem Manometer *f*, mit welchen Druckhöhen gemessen werden, die geringer sind, als der Druck einer Atmosphäre; 2) zu einem Luftmanometer *g* zur Messung hohen Druckes; 3) zu einer grossen, zur Herstellung des Vacuums dienenden Luftpumpe; 4) zu dem Aspirator *r*, mit welchem die erhaltenen Gasvolumina gemessen werden (zur Verbindung mit der Luftpumpe und dem Aspirator dient der Hahn *h*); 5) mit einer eisernen Natterer'schen Flasche *i*, welche das zu verflüssigende Gas

unter einem Drucke von 60—80 Atmosphären aufgespeichert enthält. — Die Glasröhre *a* ist vermittelst des Kautschukpfropfens *k* innerhalb eines Systemes von unten zugeschmolzenen, oben offenen Glasröhren befestigt; vom Boden der äussersten Röhre führt ein Glasröhrchen *n* durch eine im Boden eines Glascylinders gebohrte Oeffnung.

Das Röhrensystem dient zur Aufnahme des flüssigen Aethylens und zur Bewahrung desselben vor dem erwärmenden Einflusse der umgebenden Luft. Die Wände der vier ineinander geschalteten Röhren berühren sich übrigens nirgends unmittelbar, sondern werden durch Korkstückchen und Filzringe auseinander gehalten; infolge dessen wird das in der inneren Glasröhre enthaltene flüssige Aethylen von der umgebenden Luft durch Gasschichten geschieden, welche bereits bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke einen recht schlechten Wärmeleiter abgeben, wofern ihnen nur die Möglichkeit der Strömung benommen wird, diese ihre isolirende Eigenschaft jedoch bei wenigen Millimetern Quecksilberdruck vielleicht in noch höherem Grade bethätigen. Ueberdies geht das verdampfende Aethylen in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung zwischen den Wänden der Glasröhren hindurch und arbeitet so einer jeden von aussen kommenden Erwärmung des Apparates entgegen. In den äusseren Cylinder kommen einige Stücke Chlorcalcium, welche den Zweck haben, die Luft auszutrocknen und ein Beschlagen der Glaswände mit undurchsichtigem Reif zu verhindern. Aus demselben Grunde wird auch die in den inneren Röhren enthaltene Luft mehrmals ausgepumpt und durch trockene Luft ersetzt.

Das flüssige Aethylen befindet sich in der nach Art eines Syphons eingerichteten Natterer'schen Flasche *l*; diese Einrichtung ist sehr bequem, weil man beim Gebrauche nicht nöthig hat, die Flasche mit der Oeffnung nach unten umzukehren, sondern dieselbe ganz einfach in ein mit einer Mischung von Eis und Kochsalz gefülltes Zinkgefäss stellt, und nach Bedarf durch Oeffnen des Hahnes das flüssige Aethylen in beliebiger Menge herausfliessen lässt.

Ehe das Aethylen in das die Glasröhre *a* enthaltende

Gefäss gelangt, geht es vorerst durch eine dünne Kupferspirale, die von einem mit doppelten Wänden versehenen Blechgefässe *m* umgeben ist, welches eine aus fester Kohlensäure und Aether bestehende Kältemischung enthält. Von den beiden hervorstehenden Enden der Kupferröhre steht das eine mit der das flüssige Aethylen enthaltenden Natterer'schen Flasche in Verbindung, das andere, welches unten geschlossen und mit kleinen seitlichen Oeffnungen versehen ist, reicht durch den Kautschukstöpsel *k* in das zur Aufnahme flüssigen Aethylens bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke bestimmte Glasröhrensystem hinein. Die Temperatur des in der Natterer'schen Flasche mit Eis und Kochsalz gekühlten Aethylens wird in der Spirale durch Einwirkung der Kältemischung in dem Grade erniedrigt, dass dasselbe nunmehr auch unter einfachem Atmosphärendruck zum grossen Theile flüssig bleibt. Wird aber noch ausserdem die obere Oeffnung des Kühlapparates mit einem Kautschukstöpsel geschlossen, und eine durch diesen hindurchgehende Glasröhre mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, welche den in dem Apparate herrschenden Druck auf wenige Centimeter herabsetzt, so sinkt die Temperatur der Kältemischung bis etwa -100^0, und es gibt alsdann eine mit 230 g Aethylen geladene Natterer'sche Flasche ungefähr 150 ccm flüssiges Aethylen bei einfachem Atmosphärendruck: jedenfalls eine sehr lohnende Verbesserung, wenn man erwägt, dass sich bei derselben Einrichtung aus demselben Aethylenquantum ohne Anwendung des Vacuums kaum 80 ccm flüssigen Aethylens bei gewöhnlichem Atmosphärendruck erzielen lassen. Durch Anwendung der Luftpumpe ist es mir denn auch möglich geworden, den ganzen für ein Experiment, d. h. für eine mehrmalige Verflüssigung von 12—15 ccm O, N, CO, NO und dergleichen nöthigen Bedarf aus einer einzigen mit flüssigem Aethylen unter Druck gefüllten Natterer'schen Flasche zu bestreiten, während früherhin ohne Luftpumpe zwei Natterer'sche Flaschen mit 460 g Aethylen zur Ausführung eines solchen Versuches erforderlich waren. Nach Anfüllung des Apparates mit flüssigem Aethylen wird sowohl die Natterer'sche Flasche *l*, als auch der Kühlapparat *m* entfernt.

Das flüssige Aethylen verbleibt in dem Apparate unter Atmosphärendruck ganz ruhig und kann in diesem Zustande stundenlang aufbewahrt werden. Wird nunmehr die Glasröhre *n* mit einer grossen Luftpumpe (durch die Röhre *o*) in Verbindung gesetzt, und diese vermittelst eines Gasmotors in Thätigkeit gesetzt, so geräth das flüssige Aethylen alsbald in heftiges Kochen, welches mittelst des Hahnes *o* geregelt werden muss. Die Temperatur des Aethylens wird rasch herabgesetzt, sodass das Kochen nach einiger Zeit aufhört und sich die Verdampfung auf die Oberfläche der Flüssigkeit beschränkt. Ist die Aethylensäule niedrig, so sinkt das an der Oberfläche durch die Verdunstung abgekühlte schwerere Aethylen auf den Grund des Gefässes, und es gleicht sich die Temperatur der Flüssigkeit langsam und ruhig aus; bei etwas höherem Stande der Aethylenflüssigkeit geht diese Ausgleichung der Temperatur nur sehr unvollkommen und unregelmässig vor sich und hat ein höchst störendes Aufstossen des Aethylens zur Folge; die Temperatur desselben sinkt nicht genügend, da es sich durch Berührung der oberen Wände des Apparates fortwährend erwärmt, sich dabei zwecklos abnützt und in kurzer Zeit grösstentheils aus dem Apparate verschwindet. Durch ganz langsames Auspumpen ist es wohl des öfteren möglich, dem Herausschleudern des Aethylens vorzubeugen, falls es von Kohlensäure[1]) vollständig frei ist; ist dies aber nicht der Fall, und hat sich einmal die Kohlensäure in Form eines Bodensatzes ausgeschieden, so ist auch der vorsichtigste Gebrauch der Luftpumpe nicht im Stande, das Heraufschleudern des Aethylens hintanzuhalten. Mancher zeitraubende und kostspielige Versuch wurde mir durch das geschilderte Verhalten des Aethylens vereitelt.

Vergebens suchte ich dem Uebersteigen des Aethylens durch Einlegen von Marmorstücken, Platinschnitzeln, auch durch ein Kupferdrahtnetz abzuhelfen; erst durch Ueberleiten

1) Man erhält kohlensäurehaltiges Aethylen, wenn die Natronlauge welche zum Waschen desselben dient, kohlensaures Natron enthält, und man die Lauge nicht genug frühzeitig wechselt; die Natronlauge muss deshalb mit Lackmustinctur versetzt und stets gewechselt werden, sobald sie einen Stich ins Röthliche bekommt.

von trockener Luft durch die Aethylenflüssigkeit gelang es mir, den Uebelstand vollständig zu beheben. Zu diesem Zwecke wird nach Entfernung des Kühlapparates an die Stelle des Kupferröhrchens des letzteren in die Oeffnung des Kautschukstöpsels *k* eine Glasröhre geschoben, und zwar so, dass ihr haarförmig ausgezogenes Ende bis auf den Grund des flüssigen Aethylens reicht. Das äussere Ende der Röhre wird alsdann mittelst eines kurzen Kautschukschlauches mit einer U-förmigen, mit Glasperlen und Schwefelsäure gefüllten Glasröhre verbunden; auf diese Art kann durch das flüssige Aethylen ein langsamer Strom trockener Luft hindurchgeleitet werden, welcher durch einen Schraubenquetschhahn geregelt wird. Die wenn auch ganz schwache Luftströmung, welche das Aethylen in fortwährender Bewegung erhält und seine Temperaturdifferenzen rasch ausgleicht, trägt auch viel dazu bei, die Temperatur desselben rasch zu erniedrigen. Infolge der fortwährenden Bewegung des Aethylens wird auch ein grösserer Theil der Verflüssigungsröhre *a* abgekühlt, wodurch grössere Mengen von verflüssigten Gasen erhalten werden.

Die Luftpumpe, deren ich mich seit drei Jahren bei meinen Versuchen über die Verflüssigung der Gase bediene, ist eigens für diesen Zweck in der mechanischen Werkstätte des Hrn. Dr. H. Rohrbeck in Berlin angefertigt worden. Sie ist eine einstiefelige, doppelt wirkende Luftpumpe, zum Evacuiren und Comprimiren, mit unbeweglichem Cylinder, welche bei jedem Kolbenzuge (hin und zurück) mehr wie 4 l Gas aufsaugt. Ist dieselbe beiderseits thätig, so bringt sie den Druck auf 10 mm Quecksilber, bei Anwendung des Babinet'schen Hahnes auf $^1/_2$ mm herab. Da bei meinen Versuchen eine sehr rasche Thätigkeit der Pumpe unumgänglich nöthig war, und der Babinet'sche Hahn daher nicht zur Verwendung kommen konnte, verband ich — während die vom Gasmotor getriebene grosse Luftpumpe beiderseits functionirte — ihre Röhre, durch welche die Gase hinausbefördert werden, mit einer zweiten kleineren Luftpumpe, welche durch Handbetrieb in Thätigkeit erhalten wurde. Auf diese Art gelang es mir bald, das Vacuum auf $^1/_2$ mm zu bringen,

wenn die Pumpe mit dem Aethylengefässe ausser Verbindung stand; stand aber das Aethylen selbst mit der Pumpe in Verbindung, so war es leicht möglich, ein Vacuum von weniger als 10 mm Hg zu erhalten, wobei die Temperatur des Aethylens unter -150^0 herabsank. Dies ist aber bereits eine Temperatur, bei welcher alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffes, bei einem 40 Atmosphären nicht übersteigenden Drucke im statischen Zustande verflüssigt werden können, wie ich dies bereits früherhin in den Comptes rendus, **99.** p. 133. 1884, zu erweisen Gelegenheit hatte.

Sobald das an der Luftpumpe angebrachte Manometer zeigt, dass der Druck der Aethylendämpfe unter 10 mm herabgesunken ist, werden die Hähne *f* und *h* geschlossen, und der Hahn *i* der Natterer'schen Flasche derart geöffnet, dass das Manometer *g* einen Druck von 40—60 Atmosphären anzeigt; denn obschon bei -150^0 selbst der Stickstoff bei 40 Atmosphären Druck verflüssigt werden kann, befördert ein Uebermaass des Druckes die Verflüssigung ungemein und hat auch auf das Quantum des verflüssigten Gases einen überaus bedeutenden Einfluss.

Zur Messung der Temperaturen der verflüssigten Gase bei hohem Drucke ist mein Apparat in der angegebenen Zusammenstellung vollkommen ausreichend, so lange diese Temperaturen nicht unterhalb -150^0 reichen; sollen aber durch Aufhebung des Druckes oder durch Anwendung des Vacuums länger dauernde niedrigere Temperaturen erhalten werden, so muss vorerst der erwärmende Einfluss des umgebenden Aethylens möglichst ausgeschlossen werden. Bereits in meinen ersten Arbeiten über die Verflüssigung des Wasserstoffes mittelst im Vacuum siedenden Sauerstoffes und atmosphärischer Luft habe ich diesen Zweck ganz einfach dadurch erreicht, dass ich in der Röhre *a* eine kürzere dünnwandige, oben offene, unten zugeschmolzene Glasröhre von geringerem Durchmesser derart unterbrachte, dass der Abstand ihrer Wände von den Wänden der Röhre *a* ungefähr 1 mm betrug. Das Einlegen des dünnwandigen Röhrchens in die Verflüssigungsröhre erschwert die Verflüssigung der Gase nur unbedeutend; anfangs sammelt sich die Flüssigkeit

nur zwischen den Wänden beider Röhren, später auch in der dünnwandigen Röhre, und man bemerkt jetzt zwei Menisken. Erreicht der obere Meniskus die Höhe des dünnwandigen Röhrchens, so fliesst die Flüssigkeit über den Rand über in das Röhrchen, der untere Meniskus geht jetzt schnell in die Höhe und gleicht sich schliesslich mit dem oberen aus. Diesen Gang der Verflüssigung kann man nur dann beobachten, wenn der Druck in der Verflüssigungsröhre den kritischen Druck des entsprechenden Gases nicht überschreitet, welcher nach meinen früheren Versuchen für den Sauerstoff 50,8 Atm., für den Stickstoff 35 Atm., für die atmosphärische Luft 39 Atm., für das Kohlenoxyd 35,5 Atm., für das Methan 54,9 Atm. und für das Stickoxyd über 71 Atm. beträgt. Bei bedeutend höherem Drucke geht die Verflüssigung der Gase fast unsichtbar von statten, und nur eine verwaschene, undeutliche, etwas dunklere Zone lässt die Höhe der Flüssigkeitssäule erkennen.

Wird das jetzt in beiden Röhren enthaltene verflüssigte Gas von dem auf ihm lastenden Drucke langsam befreit, so verdampft zuerst die zwischen den Wänden der beiden Glasröhren enthaltene, dem Einflusse des nunmehr relativ wärmeren Aethylens stärker ausgesetzte Flüssigkeit; an ihrer Stelle verbleibt eine Gasschicht, deren eminent isolirende Wirkung gross genug ist, um das Flüssigbleiben des in der inneren Röhre enthaltenen Gases unter atmosphärischem Drucke oder im Vacuum durch längere Zeit zu ermöglichen. Zum Zwecke der Entlastung des in *a* enthaltenen verflüssigten Gases schliesst man zuerst den Hahn der Natterer'schen Flasche *i*, öffnet dagegen langsam den nach aussen führenden Hahn *h*; soll dagegen das Vacuum in Anwendung kommen, so wird zuerst das Manometer *g* mittelst des Hahnes *p* abgesperrt, nachher der die Luftpumpe mit dem Aethylengefäss verbindende Hahn *o* geschlossen, dagegen *s* mittelst einer Blei- und Kautschukröhre mit dem Hahne *h* verbunden; zur Messung der niedrigen Druckhöhen, unter welchem sich dann das verflüssigte Gas befindet, dient, wie bereits oben bemerkt, das Manometer *f*, dessen Hahn erst jetzt geöffnet werden soll. Der Apparat lieferte in dieser

Zusammenstellung Druckhöhen unter 100 mm Quecksilber; Die Temperaturen der verflüssigten Gase sanken beim Sauerstoff auf -198^0, bei der Luft auf -205^0, beim Stickstoff auf -213^0 herab.[1])

Bei den ersten Versuchen, welche die Verflüssigung des Wasserstoffes zur Aufgabe hatten, wurde das Wasserstoffthermometer *d* entfernt und durch ein an einem Ende zu einem länglichen Gefässe ausgeblasenes Thermometerröhrchen ersetzt, dessen zweites Ende vermittelst eines angelötheten langen und elastischen Haarröhrchens mit dem den Wasserstoff enthaltenden Cailletet'schen Apparate verbunden wurde, während das ausgeblasene längliche Gefäss in die in *a* verflüssigten Gase tauchte. Auf diese Weise war es möglich, den Wasserstoff einem Drucke von 190 Atm. und zugleich der Einwirkung einer Temperatur von -213^0 auszusetzen.[2]) In meinen späteren Arbeiten verwendete ich, um noch niedrigere Temperaturen zu erhalten, in der Glasröhre *a* nicht eine einzelne, sondern zwei ineinander geschaltete, sehr dünnwandige Röhrchen, von denen das äussere 12,5, das innere 11 mm Durchmesser hatte. Ausserdem verband ich, um die Reibung der Gase an den Wänden zu vermindern, die Röhre *a* mittelst einer viel weiteren Kupferröhre mit der Luftpumpe. Ein kaum gehoffter Erfolg belohnte meine Bestrebungen; ich erhielt die verflüssigten Gase nunmehr bei atmosphärischem Drucke und im Vacuum in bedeutend grösserer Menge, wobei das Vacuum bis auf 4 mm Hg gebracht werden konnte. Erst bei dieser Einrichtung sank die Temperatur des flüssigen Sauerstoffes unter -211^0, die der Luft auf -220^0, Kohlenoxyd erstarrte bei -207^0 und 100 mm Druck, Grubengas bei $-185{,}8^0$ und 80 mm Druck, Stickoxyd bei -167^0 und 138 mm Druck, Stickstoff bei -214^0 und 60 mm Druck. Bei Erniedrigung des Druckes bis auf 4 mm zeigte das von dem festen Stickstoff umgebene Wasserstoffthermometer die äusserst niedrige Temperatur von -225^0.[3])

1) K. Olszewski, Compt. rend. 98. p. 913. 1884.

2) K. Olszewski, l. c. p. 913.

3) Ich ergreife die Gelegenheit, Hrn. Dr. K. Krzyzanowski, Assisten-

II. Bestimmung der Siedetemperatur der verflüssigten Gase.

Da ich die Dichte der verflüssigten Gase bei dem einfachen atmosphärischen Drucke bestimmte, war es angezeigt, vorerst ihre Siedetemperaturen kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke verflüssigte ich die zu untersuchenden Gase auf bereits oben angegebene Weise stets bis zur Erhaltung von mindestens 12—15 ccm flüssiger Substanz. Wurde dieselbe durch langsames Oeffnen des Hahnes *h* vollständig vom Drucke befreit, so verdampfte davon zwar bald ein bedeutender Theil unter gelindem Sieden; es verblieb jedoch vom Stickstoff und Kohlenoxyd ein Rest von ungefähr 3 ccm, vom Sauerstoff ein Rest von etwa über 4 ccm, vom Methan und Stickoxyd etwa 5 ccm flüssig. Das Methan, Stickoxyd und der Sauerstoff verhalten sich dabei unter dem atmosphärischen Drucke ganz ruhig und verdampfen langsam nur an seiner Oberfläche ohne sichtbares Kochen; dagegen sieden das Kohlenoxyd und namentlich der Stickstoff unter denselben Umständen zwar gelinde, aber unaufhörlich. Es dauert 5—15 Minuten, bis die verflüssigten Gase vollständig aus dem Apparate verdampfen, und man hat daher Zeit genug, ihre Siedetemperatur mit einem Wasserstoffthermometer, dessen Kugel in jene Flüssigkeiten taucht, zu messen. Zur genauen Bestimmung der Siedetemperatur des Methans, des Stickoxydes und des Sauerstoffes ist jedoch ein gelindes Schütteln des Apparates unerlässlich, weil sich diese Flüssigkeiten wegen des erwähnten ruhigen Verhaltens leicht überwärmen und dadurch etwas höhere Temperaturen liefern. Beim Stickstoff und Kohlenoxyd ist infolge des fortwährenden Siedens dieser Flüssigkeiten die Möglichkeit einer Ueberwärmung vollständig ausgeschlossen.

Die Siedetemperaturen der genannten Gase bei gewöhn-

---

ten an der hiesigen chemischen Lehrkanzel, welcher mir von Anbeginn meiner über die Verflüssigung der Gase angestellten Versuche, bei allen schwierigen und gefährlichen Experimenten stets bereitwilligst behilflich war, für seine wohlwollende Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

lichem atmosphärischen Drucke bestimmte ich bereits bei meinen früheren Arbeiten[1]) und fand:

für	Methan . . .	−164°
„	Sauerstoff . . .	−181,4[2])
„	Stickstoff . . .	−194,4
„	Kohlenoxyd . .	−190 [2])
„	Stickoxyd . . .	−153,6

III. Vergleichung der Gasthermometer bei niedrigen Temperaturen.

Da ich mich bei der Bestimmung sehr niedriger Temperaturen stets eines Wasserstoffthermometers bediente, so erschien es mir in hohem Grade angezeigt, zu erforschen, inwiefern dabei ein solches richtige Temperaturen anzeigt. Ich glaubte, den Zweck durch Vergleichung mit verschiedenen Gasen gefüllter Thermometer erreichen zu können, wozu ein Stickoxyd-, ein Sauerstoff-, ein Stickstoff- und ein Wasserstoffthermometer verwendet wurden.

Es wurden drei Thermometer verfertigt, deren Dimensionen sich nur wenig unterschieden; sie betrugen nämlich:

beim Thermometer Nr. 1	$v = 0{,}0553$ ccm,	$V_0 = 2{,}5633$ ccm
„ „ „ 2	$v = 0{,}0607$ „	$V_0 = 2{,}334$ „
„ „ „ 3	$v = 0{,}0603$ „	$V_0 = 2{,}5202$ „

In der ersten Reihe von Versuchen wurde Thermometer Nr. 1 mit Wasserstoff, Nr. 2 mit Stickstoff, Nr. 3 mit Sauerstoff gefüllt. Alle drei Thermometer wurden mittelst eines Kautschukstöpsels anstatt der Verflüssigungsröhre *a* im flüssigen Aethylen befestigt, dessen Temperatur durch Evacuiren bis − 151° erniedrigt oder auch durch Hinzugiessen von Aether bedeutend über seinen Siedepunkt erhöht werden konnte.

---

1) K. Olszewski, Compt. rend. **98.** p. 913. 1884; **99.** p. 133 u. 706. 1884; **100.** p. 350 u. 940. 1885.

2) Hr. Wroblewski, welcher in seiner früheren Arbeit, Compt. rend. **98.** p. 982. 1884, die auf thermoelectrischem Wege gemessene Siedetemperatur des Sauerstoffes zu −186, resp. −184°, die des Kohlenoxydes zu −186, resp. −193° angegeben hatte, sah sich späterhin (Wien. Ber. **91.** p. 703 u. 708. 1885) veranlasst, auf die von mir angegebenen Temperaturen vollkommen zurückzugehen.

Die drei Thermometer zeigten folgende Temperaturen an:

Nr. 1 (Wasserstoff)	Nr. 2 (Stickstoff)	Nr. 3 (Sauerstoff)
— 32,5°	— 33,0°	— 33,3°
—102,5	—103,0	—103,5
—118,6	—119,1	—119,9
—143,7	—144,4	—145,5
—151,0	—152,0	—153,1

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde das Thermometer Nr. 1 wie oben mit Wasserstoff und Nr. 2 mit Stickoxyd gefüllt. Ich erhielt folgende Resultate:

Nr. 1 (Wasserstoff)	Nr. 2 (Stickoxyd)
—102,3°	—102,8°
—116,4	—117,7
—129,3	—131,0
—146,8	—148,7

Man hat Gründe, anzunehmen, dass das Wasserstoffthermometer innerhalb oben angeführter Temperaturgrenzen noch ganz genaue Resultate liefert. Es waren ja die von mir mittelst eines Wasserstoffthermometers bestimmten Temperaturen von Hrn. Wroblewski vielfach bestätigt, welcher dieselben auf thermoelectrischem Wege gemessen hat. Ich erwähne nur die kritische Temperatur des Sauerstoffes (— 118,8°), die Siedetemperatur des Sauerstoffes (— 181,4°), die kritische Temperatur des Stickstoffes (— 146°), die kritische Temperatur des Kohlenoxydes (— 139,5°) und die Siedetemperatur desselben (—190°). Hr. Wroblewski behauptet übrigens, dass das Wasserstoffthermometer bis —193° genaue Temperaturen angibt, dass aber unter dieser Grenze die Angaben desselben viel zu niedrig ausfallen.[1])

Aus obigen Tabellen ersehen wir aber, dass das Stickstoffthermometer in der Nähe der kritischen Temperatur dieses Gases eine um 0,7° niedrigere Temperatur angibt, als das Wasserstoffthermometer, und dass das Sauerstoffthermometer bei der kritischen Temperatur des O eine Differenz

1) S. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 708. 1885.

von 1,3° zeigt; dass endlich das Stickoxydthermometer bei einer um 9° niedrigeren Temperatur als der kritischen Temperatur des Stickoxydes (−93,5°) eine Differenz von nur 0,5° anzeigt. Die Differenzen des Sauerstoff- und Stickoxydthermometers, sogar bei den um 30° niedrigeren Temperaturen als den kritischen dieser Gase, überschreiten nicht 2°.

Die niedrigste Temperatur, welche ich in meinen Versuchen mittelst des Wasserstoffthermometers gemessen habe, war −225°, oder die Temperatur des festen Stickstoffes unter einem Drucke von 4 mm Hg. Andere meiner Versuche[1]) haben gezeigt, dass der Wasserstoff, mittelst der flüssigen Luft bis −220° abgekühlt, sich noch gar nicht durch einen hohen Druck verflüssigen lässt, woraus folgt, dass seine kritische Temperatur unterhalb −220° liegt.

Da ich nun gezeigt habe, dass die Gasthermometer bei den kritischen Temperaturen entsprechender Gase zwar von den wirklichen stets niedrigere Temperaturen anzeigen, dass aber die Differenzen 1° nicht oder nur unbedeutend überschreiten, so kann man mit Grund behaupten, dass die von mir mittelst des Wasserstoffthermometers gemessenen Temperaturen, welche alle von der kritischen Temperatur des Wasserstoffes höher liegen, kaum um 1° niedriger sein können, als die wirklichen. Es ist mithin die Behauptung, dass die von mir gemessene Erstarrungstemperatur des Kohlenoxydes (−207°) um 8°, die des Stickstoffes (−214°) sogar um 11° (wegen der Abweichung des H von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze) niedriger sein sollte, nicht begründet, und man hat vielmehr Grund, zu behaupten, dass das Thermoelement nicht ohne Grenzen für Temperaturmessungen benutzt werden kann. Die günstigen Resultate, welche Gasthermometer bei der Messung niedriger Temperaturen liefern, sind dem Umstande zu verdanken, dass obwohl die Erniedrigung der Temperatur die Gase dem Verflüssigungspunkte nähert, die dabei stattfindende Druckverminderung dagegen umgekehrt dieselben wieder von dem Verflüssigungspunkte entfernt.

---

1) K. Olszewski, Compt. rend. **101.** p. 238. 1885.

IV. Bestimmung der Dichte der verflüssigten Gase.

Zum Zwecke der Bestimmung der Dichte der verflüssigten Gase versah ich das innere 11 mm Durchmesser haltende Röhrchen meines Apparates mit einer Millimetertheilung und calibrirte dasselbe möglichst genau mittelst Quecksilber. Nach Entfernung des Thermometers *d* wird die entstandene Oeffnung mit einem Glasstabe mit Zuhülfenahme von Siegellack geschlossen. Hierauf werden in bereits angegebener Weise 12—15 ccm des Gases verflüssigt und die Flüssigkeit durch allmähliches Oeffnen des Hahnes *h* von jedem Drucke entlastet. Sobald sich die zwischen den Wänden der eingeschalteten dünnwandigen Glasröhren befindliche Flüssigkeit gänzlich verflüchtigt, wird die Höhe der in der innersten calibrirten Röhre zurückgebliebenen, unter atmosphärischem Drucke befindlichen Flüssigkeitssäule auf der Millimetertheilung abgelesen. Das Ablesen der Höhe der Flüssigkeitssäule bietet beim Methan und Sauerstoff keine Schwierigkeit, weil sich diese Flüssigkeiten, wie ich es schon erwähnte, ganz ruhig dabei verhalten; das Ablesen des Flüssigkeitsquantums beim Stickstoff konnte infolge des fortwährenden Siedens etwas weniger genau ausfallen.

Im Augenblicke der Ablesung wird der Hahn *h* mittelst einer Kautschukröhre mit dem Aspirator *r* verbunden. Hat sich dann das Wasser in der Röhre *u* durch den Einfluss des einströmenden Gases gehoben, so wird dasselbe durch den nun zu öffnenden Hahn *w*, der einströmenden Menge des Gases entsprechend, in einen untergestellten, nach Bedarf zu wechselnden Literkolben abgelassen. Ist das verflüssigte Gas aus *a* bereits vollständig abgedunstet, so lässt man aus dem Aspirator soviel Wasser abfliessen, dass sich das Niveau in der Röhre *u* und in der Flasche ausgleicht. Hiernach wird der Hahn *h* geschlossen und nach einiger Zeit, wenn sich der Wasserstand in dem Röhrchen *u* gar nicht mehr ändert, die Temperatur des in dem Aspirator enthaltenen Wassers — welche mit der Umgebungstemperatur möglichst übereinstimmen soll — sowie der Barometerstand abgelesen. Das Volumen des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers entspricht der aus dem gemessenen Flüssigkeitsquantum er-

haltenen Gasmenge. Dieses Volumen wird nun mit Berücksichtigung der Wasserdampftension auf 0° und 760 mm Druck reducirt und ausserdem zwei kleine Fehlerquellen berücksichtigt und ausgeglichen, nämlich bezüglich jenes Gasvolumens, welches an der Stelle des früher verflüssigten Gases in der Röhre *a* zurückblieb, ferner bezüglich jener geringen Wassermenge, welche bei der Herabminderung der Wasserstandshöhe im Aspirator aus dem Röhrchen *u* herausfliesst, und welche in dem Röhrchen nicht durch das untersuchte Gas, sondern durch die Luft von aussen ersetzt wird.

Ich erhielt folgende Resultate:

Methan.[1])

Volumen des flüssigen Methans	Druck, unter welchem d. Flüssigkeitsvolumen gemessen wurde	Volumen des gasigen Methans auf 0° u. 760 mm Druck reducirt	Absolutes Gewicht des Methans	Dichte des flüssigen Methans bei −164°
4,56 ccm	735,5 mm	2640,7 ccm	1,8931 g	0,415
3,54 „	736,6 „	2053,5 „	1,4720 „	0,416
4,42 „	737,7 „	2549,4 „	1,8276 „	0,414

Sauerstoff.[2])

Volumen des flüssigen Sauerstoffs	Druck, unter welchem d. flüssige Sauerstoff gemessen wurde	Volumen d. gasförmigen Sauerstoffs auf 0° u. 760 mm reducirt	Absolutes Gewicht des Sauerstoffs	Dichte des flüssigen Sauerstoffs bei −181,4°
3,08 ccm	747,0 mm	2443,7 ccm	3,5038 g	1,137
2,65 „	747,0 „	2098,3 „	3,0086 „	1,135
3,15 „	743,5 „	2462,6 „	3,5309 „	1,121
2,40 „	743,5 „	1890,5 „	2,7106 „	1,129
3,24 „	736,0 „	2463,0 „	3,5315 „	1,113
3,08 „	736,0 „	2383,5 „	3,4175 „	1,110

1) Das zu den Versuchen verwendete Methan erhielt ich durch Erwärmung von essigsaurem Natrium mit Natron und Kalkhydrat. Das erhaltene Gas gelangte in den Gasometer durch ein mit Eis gekühltes System von U-förmigen Röhren, welche mit Wasser benetzte Glasperlen enthielten. Hierauf wurde das Gas mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet und in eine Natterer'sche Flasche gepumpt, in der sich Stücke geschmolzenen Kalihydrats befanden.

2) Der Sauerstoff wurde aus chlorsaurem Kalium und Braunstein erhalten.

Stickstoff.[1])

Volumen des flüssigen Stickstoffs	Druck, unter welchem d. flüssige Stickstoff gemessen wurde	Volumen d. gasförmigen Stickstoff bei 0° u. 760 mm Druck	Absolutes Gewicht des Stickstoffs	Dichte des flüssigen Stickstoffs bei −194,4°
1,35 ccm	748,0 mm	954,2 ccm	1,197 g	0,886
1,66 „	739,7 „	1198,1 „	1,503 „	0,905
1,58 „	739,7 „	1122,8 „	1,4085 „	0,891
1,74 „	740,9 „	1190,9 „	1,494 „	0,859

Es ist somit die aus obigen drei Versuchen erhaltene Dichte des Methans im Mittel gleich 0,415, die aus sechs Versuchen gefolgerte Dichte des Sauerstoffs gleich 1,124, die aus vier Versuchen abgeleitete Dichte des Stickstoffs gleich 0,885.

Bei dem fünften mit Stickstoff angestellten Versuche zersprang die Verflüssigungsröhre *a*, welche mir seit mehr als zwei Jahren bei meinen Arbeiten gedient hatte, und zertrümmerte den ganzen Apparat. Die ferneren, die Bestimmung der Dichte des Kohlenoxyds und des Stickoxyds betreffenden Versuche mussten daher zeitweilig aufgegeben werden, bis die Fertigung eines neuen Apparates mir die Wiederaufnahme der einschlägigen Versuche gestattet.

1) Den Stickstoff erhielt ich durch Hindurchleiten der atmosphärischen Luft durch eine rothglühende, mit Kupferdrahtnetz gefüllte eiserne Röhre.

In die Natterer'sche Flasche, in welche die Gase eingepumpt waren, wurden behufs vollkommener Trocknung und Entziehung der Kohlensäure stets Stücke von geschmolzenem Kalihydrat gegeben.

IV. *Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung; von W. Müller-Erzbach.*

Um die Geschwindigkeit der Dissociation zu beobachten, brachte Hr. H. Lescoeur[1]) sogenanntes saures Natriumacetat ($NaC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$) neben einer grösseren Menge von Natronkalk bei 100° unter eine Glocke und bestimmte dann von Stunde zu Stunde den Verlust des Salzes an Essigsäure. Er bemerkte dabei, ähnlich wie bei anderen Zersetzungen, Unregelmässigkeiten, an dem flüssigen Salze eine langsamere, an dem festen wiederholt nach dem weiteren Vorschreiten der Dissociation eine schnellere Zerlegung, ganz in derselben Weise, wie ich für verschiedene Salze die allmähliche Zunahme der Dissociation beschrieben habe.[2]) Am Schlusse der bezüglichen Mittheilung an die Academie wird dann behauptet, dass meine in diesen Annalen[3]) beschriebene Methode zwar geeignet sei, Verschiedenheiten in der Constitution der Verbindungen zu erkennen, aber nicht die Spannung zu messen.

Dem gegenüber weise ich zunächst darauf hin, dass die Dampfspannung wässeriger Lösungen nach meiner Bestimmungsart aus der Geschwindigkeit der Verdampfung mit den Resultaten der in diesem Falle zuverlässigen Barometermessungen vollständig übereinstimmend gefunden wird. Das habe ich zuerst an der verdünnten Schwefelsäure nach Regnault's Messungen erprobt, und es geht auch aus einem mit meinen früheren Angaben völlig gleichen Werthe für die Dampfspannung einer gesättigten Kochsalzlösung (0,74 bei 13,9°) hervor, welchen die Herren Warburg und Ihmori[4]) nachträglich nach der barometrischen Methode beobachtet haben. Da die Dissociationsspannungen fester Körper allgemein als beständig angesehen werden müssen, so habe ich

1) Lescoeur, Compt. rend. **103.** p. 931. 1886.
2) Müller-Erzbach, Berl. Ber. **20.** p. 377. 1885.
3) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23.** p. 607. 1884.
4) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. **27.** p. 504. 1886.

meine Messungen auf feste wasserhaltige Salze ausgedehnt. Aber ich fange mit der Bestimmung der Spannung erst dann an[1]), wenn die aus den Versuchsröhren in gleicher Zeit abziehenden Wassermengen constant geworden sind. Ist darin ein gewisses Maximum erreicht, was bei den meisten Salzen bald der Fall ist, so bleibt der Wasserverlust bei unveränderter Temperatur ganz unveränderlich. Die von Hrn. Lescoeur in seiner Abhandlung hervorgehobenen Veränderungen sind für meine Messungen ohne alle Bedeutung, weil ich nicht wie in dem dort beschriebenen Versuche den durch die Dissociation frei werdenden Wasserdampf möglichst schnell entferne, sondern weil er sehr langsam aus der verhältnissmässig langen Versuchsröhre entweicht. Da nun ein Ueberschuss an Salz verwandt wird, so bleibt dasselbe stets mit einer Atmosphäre von der höchsten Spannung des gebundenen Wassers umgeben, wie besonders daraus hervorgeht, dass sich die gefundene relative Spannung in weiten Grenzen unabhängig erwies: 1. vom Gewicht der angewandten Substanz und 2. von den Dimensionen der Versuchsröhren. In derselben Röhre wurde in verschiedenen Versuchen mit der einfachen bis zur zehnfachen Gewichtsmenge des Salzes kein Unterschied in der Spannung wahrgenommen, und es ist in den meisten Fällen selbst nicht einmal nöthig, was ich ursprünglich empfahl, die Versuchsröhre zur Aufnahme einer grösseren Menge der Salze am geschlossenen Ende kugelig aufzublasen. Nur die letzten Wasserreste der einzelnen Verbindungsstufen können nicht zur Bestimmung benutzt werden. Die Versuchsröhren wechselten bei den verschiedenen Versuchen derartig, dass sie von der einfachen bis zur dreifachen Menge Wasser in 24 Stunden verdunsten liessen. Hätten die Versuche unter dem von Hrn. Lescoeur vermutheten Einflusse gelitten und das Salz nicht genug Wasser abgegeben, so mussten bei kürzeren oder weiteren Versuchsröhren wegen der stärkeren Verdunstung des unverbundenen Wassers die beobachteten Werthe für die relative

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23**. p. 617. 1884.

Spannung bedeutend abnehmen. Das war jedoch nicht der Fall, alle Abweichungen gingen über die gewöhnliche Fehlergrenze nicht hinaus.

Während des Schmelzens wird nach allen bisherigen Beobachtungen die Spannung nicht verändert, und entsprechend zeigen meine Messungen beim Schmelzen z. B. des phosphorsauren Natrons keine Abweichung. Wo Veränderungen in der Spannung vorkommen, da werden sie durch Unregelmässigkeiten in der Verdampfung und der Gewichtsabnahme deutlich angezeigt, was jedoch unter allen von mir untersuchten Salzen nach dem Eintreten einer constanten Verdunstung nur bei einer Art von Borax vorgekommen ist. Die barometrische Messung der Dissociationsspannung erweist sich bekanntlich bei Salzen von der Art des Kupfervitriols oder des Gypses sehr unzuverlässig und schwierig, indem sie, besonders nach dem Erhitzen, wegen der nicht absorbirten Dämpfe viel zu hohe Werthe ergibt. Selbst bei dem in dieser Beziehung als besonders empfindlich bezeichneten Chlorcalcium-Ammoniak fand Hr. Weinhold[1]), dass es bei ganz langsamer Temperaturveränderung nach vorhergehender Erwärmung z. B. bei 21,5° einen Druck von 599 mm, während des Steigens der Temperatur aber bei 21,4° den viel kleineren Druck von 380 mm zeigte. Da ich nun bei meinen Versuchen allgemein und oft wochenlang sehr constante Resultate erhielt, so halte ich die von mir angewandte Methode zu Spannungsmessungen bei der Dissociation fester Körper bis zu ungefähr 60° für am meisten und in manchen Fällen für allein zuverlässig. Wenn die Salze überschüssigen Wasserdampf leichter wieder aufnehmen können, wie anscheinend das kohlensaure und phosphorsaure Natron, so ergeben beide Methoden annähernd gleiche Resultate. Kohlensaures Natron besitzt nach Mitscherlich's barometrischer Bestimmung bei + 9° die relative Spannung 0,625, nach meiner Messung 0,67 bei + 17°, phosphorsaures Natron bei 16° nach Debray 0,72, nach meinen Versuchen 0,67.[2])

1) Weinhold, Pogg. Ann. **149.** p. 217. 1873.

2) Die von mir gefundenen Zahlen sind von Hrn. Lescoeur nicht genau angegeben.

Der gewöhnliche Fehler der barometrischen Bestimmungen liegt in zu hohen Werthen, die in einem bald mehr, bald weniger festen Verhältnisse zu den wirklichen Spannungen stehen. Entwässerter Kupfervitriol nahm in einer mit feucht gehaltener Luft in Verbindung stehenden Glasröhre bei 16° das zweite bis fünfte Wassermolecül so langsam auf, dass die Spannung des in der umgebenden Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfes 15 Tage lang über 8 mm betrug, während sie für das Salz mit fünf Molecülen Wasser bei seiner Zerlegung nicht 2 mm ausmacht. Eine grosse Menge an überschüssigem Dampf stand demnach lange Zeit mit dem Salze in Berührung, ohne gebunden zu werden. Wird die Spannung nach der Geschwindigkeit der Dissociation gemessen, so können die Werthe leichter zu klein, als zu gross ausfallen, und es sind deshalb bei abweichenden Resultaten die grösseren zu bevorzugen, falls nicht überschüssiges Wasser in dem Salze gefunden wurde.

Hr. Lescoeur wird durch die verschiedene Geschwindigkeit in dem Säureverluste des Acetats auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz der beiden Verbindungen ($NaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$) und ($NaC_2H_3O_2 + {}^1/_2 C_2H_4O_2$) hingeführt. Hätte er seine Versuche ganz in der von mir vorgeschlagenen Weise angestellt, so würde er die Grenzen der ungleichen Dissociationsspannung noch mit viel grösserer Bestimmtheit erkannt haben.

V. *Beobachtungen an Orgelpfeifen; von Wilhelm Brockmann.*

(Auszug des Herrn Verfassers aus seiner Dissertation.)

Experimentelle Untersuchungen.

Beschreibung der Apparate.

Bei den bisherigen Untersuchungen über das Verhalten des Anblasestromes beim Tönen offener Pfeifen hat man sich damit begnügt, das zungenartige Ein- und Ausschlagen desselben dadurch nachzuweisen, dass man die Pfeife mit Luft

anblies, welche mit Rauch vermischt war, und dann den Weg des Rauches beobachtete. Der letzte, welcher derartige Versuche in grösserem Umfange anstellte, war Sonreck.[1]) Derselbe schloss daraus, dass der Anblasestrom beim Ansprechen der Pfeife sich theils ausserhalb, theils innerhalb des oberen Labiums fortbewegt, dass diese Bewegung nicht gleichzeitig vor sich ginge, sondern abwechselnd, sodass der Luftstrom bald nach aussen, bald nach innen abgelenkt würde. Bekanntlich wurde dieses Verhalten schon lange vor diesen Versuchen von den meisten Physikern angenommen, als strengen experimentellen Nachweis kann man diese Versuche aber nicht gelten lassen. Ich habe versucht, durch Beobachtungen nach der Methode der intermittirenden Beleuchtung dies Verhalten deutlich sichtbar zu machen.

Der erste, welcher das stroboskopische Princip zu exacter, subjectiver Beobachtung benutzte, war Magnus[2]), welcher in seiner interessanten Untersuchung über den Ausflussstrahl eine vor dem Auge rotirende Scheibe mit enger, radialer Spalte benutzte. In der experimentellen Akustik wurde das Princip zuerst von Töpler[3]) benutzt.

Bei den Versuchen mit stroboskopischen Scheiben zeigt es sich von Nutzen, die Scheiben aus möglichst leichtem, aber undurchsichtigem Material herzustellen. Ich verfertigte mir dieselben aus dünner Pappe, welche mit schwarzem Papier überzogen war. Die Scheibe hatte einen Durchmesser von 30 cm. Im Abstand von 4 cm vom Rande derselben waren 24 Löcher in gleicher Entfernung voneinander angebracht. Die Länge der radial gerichteten Löcher war 10 mm, ihre Breite fast 2 mm. Die Scheibe wurde central auf eine horizontal liegende Axe geschoben, welche letztere mit geringer Reibung in zwei vertical stehenden Lagern ruhte. Die Rotation der Scheibe wurde durch einen kleinen Wassermotor aus der Fabrik von Moeller und Blum be-

1) Sonreck, Pogg. Ann. 158. p. 129. 1876.
2) Magnus, Pogg. Ann. 106. p. 18. 1859.
3) Töpler, Pogg. Ann. 128. p. 108. 1866.

wirkt. Durch diesen Motor liess sich die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe beliebig bis zu 20 Umdrehungen in der Secunde steigern. Um kleine Unregelmässigkeiten, welche sich beim Gang des Motors zeigten, möglichst abzuschwächen, war nicht eine directe Uebertragung gewählt worden, sondern ein kleines Schwungrad zwischen Scheibe und Motor eingeschaltet. Die Uebertragung war aus Darmsaiten hergestellt. Mit dieser Einrichtung liess sich eine genügend constante Rotation erreichen. Die für die Beobachtung passende Umdrehungszahl erhält man am leichtesten, wenn man gegen die rotirende Scheibe wie bei einer Sirene bläst. Ist der entstehende Ton gleich dem Ton der zu untersuchenden Pfeife, so ist der erwünschte Zustand erreicht. Als zu untersuchende Pfeifen benutzte ich offene Orgelpfeifen, deren Töne ungefähr dem $c_{,}$ gleich waren. Sie bestanden theils aus Zink-, theils aus Glas- und Messingröhren, welche auf ein Mundstück von Holz gesetzt werden konnten. Bei der Zinkpfeife war das Mundstück und Rohr aus demselben Material. Alle diese Pfeifen hatten einen Durchmesser von ungefähr 4,5 cm; ihre Länge betrug 54,5 cm. Sie wurden durch einen kleinen Blasebalg angeblasen, welcher wie das Windwerk bei der Orgel eingerichtet und vom Orgelbauer Ferd. Lange zu Berlin verfertigt war.

Versuche über das Verhalten des Anblasestroms.

Um das abwechselnde Ein- und Ausbiegen des Anblasestroms am oberen Labium sichtbar zu machen, stellt man die Pfeife so, dass die Anblaseöffnung durch die Lochreihe der stroboskopischen Scheibe gut zu sehen ist. Lässt man nun die Pfeife ansprechen und nähert dem unteren Labium eine kleine Gasflamme (als Brenner benutzte ich eine in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, der Durchmesser der Spitze war ungefähr 0,2 mm), nachdem man vorher der Scheibe die richtige Drehungsgeschwindigkeit gegeben hat, so erblickt man Folgendes.

Gehen in der Secunde am Auge nicht genau soviel Löcher der Scheibe vorüber, wie der Ton der Pfeife Schwingungen macht, und wird die Flamme so gehalten, dass ihre

Spitze, wenn die Pfeife nicht angeblasen wird, das obere Labium berührt, so sehen wir durch die Scheibe, wie die Flamme, langsam ihre Phase verändernd, bald in die Anblaseöffnung hineingezogen, bald klein zusammengedrückt wird. Untersuchen wir aber verschiedene Pfeifen, so werden wir finden, dass nicht immer dieses Hineinziehen deutlich zu sehen ist, dass vielmehr bei einigen derselben die Flamme zwar nach der Pfeifenöffnung hingezogen und dann wieder zusammengedrückt wird, dass jedoch ein wirkliches Hineinziehen nicht stattfindet. Es zeigt dies, dass bei den zuerst untersuchten Pfeifen der Anblasestrom bald ganz in die Röhre schlägt, bald wieder aussen vorbeistreicht, während er bei den später untersuchten nie gänzlich in das Innere hineinschlägt, sondern nur in regelmässigen Perioden ein Theil des Luftblattes in die Pfeife dringt, während der Hauptstrom sich draussen fortbewegt. Blasen wir nun die Pfeife mit Rauch an, so sehen wir, dass im ersten Falle der in die Pfeife gelangte Rauch dieselbe aus der oberen Oeffnung wieder verlässt, also ein Luftstrom das Rohr von unten nach oben durchzieht, während im letzten Falle der Rauch wieder durch die Anblaseöffnung in wirbelnder Bewegung herausgeschleudert wird, und in die obere Oeffnung beständig Luft einströmt, sodass ein Luftstrom das Rohr von oben nach unten durchzieht. Sonreck hat nach seiner erwähnten Abhandlung diesen verschiedenen Verlauf des Anblasestroms dadurch an einer und derselben Pfeife hervorgebracht, dass er ein verstellbares Mundstück anwandte. War der Anblasestrom mehr nach dem Inneren der Pfeife gerichtet, so verliess der Rauch die obere Oeffnung; war er mehr nach aussen gerichtet, so strömte durch die obere Oeffnung Luft ein, und der Rauch gelangte durch die untere Oeffnung wieder ins Freie. Doch kann man diese Versuche auch ohne eine solche mit verstellbaren Lippen versehene Pfeife leicht anstellen.

Man findet nämlich, dass bei den meisten Pfeifen der Anblasestrom nach der oberen Oeffnung aufsteigt, dass also die Flamme ganz hineingezogen wird. Nimmt man nun ein kleines Holz- oder Metallstückchen, welches dieselbe Grösse

hat wie die Anblaseöffnung, legt dasselbe fest gegen das untere Labium und verschiebt es langsam von unten gegen das obere Labium, sodass also die Anblaseöffnung mehr und mehr verdeckt wird, so lassen sich alle erwähnten Erscheinungen herstellen. Vor dem Versuche wurde die Pfeife mit Tabaksrauch angefüllt. War die Anblaseöffnung frei, so verliess der Rauch lebhaft die obere Oeffnung; schob ich das Metallstückchen mehr nach oben, so wurde die aufwärtsgehende Bewegung beständig langsamer. Darauf trat ein Punkt ein, wo die Rauchsäule scheinbar ganz ruhig in der oberen Hälfte der Pfeife stand, um sich dann bei weiterem Verschieben des Stückchens nach der unteren Oeffnung zu bewegen.

Beim ersten Anblick ist man versucht anzunehmen, dass durch das Davorhalten des Metallstückchens der Strom um so mehr nach innen gelenkt, also nur ein heftigeres Ausströmen durch die obere Pfeifenöffnung stattfinden würde. Eine nähere Ueberlegung erweist diese Ansicht als eine irrige. Blasen wir nämlich einen Luftstrom durch die freie Luft, so strömt von den Seiten her Luft gegen diesen Strom, die umgebende Luft wird mit fortgerissen. Beim Anblasen der Pfeife findet dasselbe statt. Der Anblasestrom reisst von allen Seiten Luft mit sich fort und würde daher eine Verdünnung der umgebenden Luft bewirken, falls dieselbe nicht frei nachströmen könnte. Ist die Pfeifenöffnung beim Anblasen auf der äusseren Seite frei, so wird daher sowohl vom Inneren als auch von aussen beständig Luft in den Anblasestrom hineingerissen werden. Bringen wir nun auf der äusseren Seite irgend ein Hinderniss vor die Anblaseöffnung, so wird die Luft hier nicht frei nachströmen können, es wird eine Verdünnung der Luft zwischen dem Hinderniss (z. B. eine Metallplatte) und dem Anblasestrom eintreten. Da aber aus dem Inneren der Pfeife die Luft frei nachströmen kann, so wird ein Druck vorhanden sein, der den Strom mehr nach aussen zu drängen sucht. Dass dies in der That der wirkliche Vorgang ist, ist dadurch leicht nachzuweisen, dass man ein kleines Weingeistmanometer mit dem einen Schenkel zwischen die Metallplatte und den An-

blasestrom bringt. Der Weingeist steigt sofort in diesem Schenkel, zeigt also eine Druckverminderung der Luft an. Nachdem es mir auf diese Weise gelungen war, den Verlauf des Anblasestroms beliebig zu ändern, befestigte ich eine Holzplatte so vor der Anblaseöffnung, dass im oberen Theil der Pfeife beim Ansprechen derselben keine sichtbare Bewegung der Rauchtheilchen eintrat. In diesem Zustande eignen sich die Pfeifen am besten zu den nun zu beschreibenden Versuchen.

Versuche über das Fortschreiten des Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximums innerhalb der Pfeife.

Zu diesen Versuchen benutzte ich eine Glaspfeife mit hölzernem Mundstück. Dieselbe war cylindrisch geformt und besass einen Durchmesser von 5 cm, eine Länge von 55 cm. Der Anblasestrom war nach der angegebenen Art so regulirt, dass die Luftsäule in der oberen Hälfte der Pfeife beim Anblasen ruhig stehen blieb. Die Untersuchungen wurden mittelst einer kleinen Gasflamme ausgeführt, welche in das Innere des Glasrohres gebracht wurde. Der Brenner für die Gasflamme bestand aus einem 60 cm langen Glasrohr, welches 4 — 5 mm Durchmesser hatte und unten in eine zur Längsaxe rechtwinklige Spitze ausgezogen war, deren Durchmesser 0,2 mm betrug. Im Laufe der Untersuchung stellte es sich heraus, dass der gewöhnliche Gasdruck (4—6 cm H_2O) nicht passend für die Beobachtung war. Ich regulirte denselben daher auf folgende Weise. Von der Gasleitung aus führte ein Schlauch zu einem Gaszuflussregulator, mit dem man sehr kleine Aenderungen der zufliessenden Gasmenge herstellen konnte. Von hier aus war das Gas in einen grösseren Glasbehälter geleitet, an welchem ein Manometer angebracht war, um den Gasdruck ermitteln zu können. Von diesem Gefäss wurde das Gas dann zu dem erwähnten Glasrohr geführt. Dasselbe wurde vertical über der Pfeife aufgestellt. Zündet man das Gas an, so erhält man eine horizontal brennende Flamme, deren Länge nahezu 1 cm beträgt. Senken wir nun die Flamme in die Pfeife, so werden beim Ansprechen zwei Kräfte auf die Flamme wirken, welche der-

selben zwei senkrecht zu einander stehende Bewegungen zu ertheilen suchen. Die Geschwindigkeiten der Lufttheilchen werden die Flamme von der horizontalen Lage entweder nach oben oder nach unten abzulenken streben, während der wechselnde Druck die Flamme zu verlängern und zu verkürzen sucht. Es fragt sich noch, ob beide Kräfte momentan auf die Flamme wirken oder nicht. Jedenfalls ist leicht einzusehen, dass die Geschwindigkeit der Lufttheilchen sofort auf die Flamme übertragen wird; dieselbe wird daher die augenblicklich wirkende Geschwindigkeit anzeigen, und zwar wird ein Maximum in dem Moment vorhanden sein, wenn die Flamme die horizontale Lage passirt. Würde der Druck in gleicher Weise wirken, so würde ein Maximum desselben in dem Augenblicke stattfinden, wo die Flamme am kleinsten erscheint. Es ist aber unwahrscheinlich, dass der Druck momentan seine Wirkung äussern wird, vielmehr lässt sich annehmen, dass die Phase der Flamme den einen Augenblick früher wirkenden Druck angibt. Wir werden sehen, dass in der That eine Verzögerung der Druckwirkung eintritt. Indem wir hiervon vorläufig absehen, werden wir nach v. Helmholtz' „Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden“[1]) folgende Erscheinungen zu erwarten haben.

Fällt das Maximum des Druckes und das Maximum der nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeit nahezu zusammen, so werden die beiden Componenten der Bewegung in der Weise wirken, dass die resultirende Bewegung in einer Ellipse vor sich geht, und zwar wird diese Ellipse in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers durchlaufen werden, falls der Brenner sich auf der linken Seite vor dem Beobachter befindet. Fallen die Bewegungen aber genau um die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinander, so werden wir eine gerade Linie erhalten müssen. Beträgt aber die Differenz des Eintrittes des nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeitsmaximums und des Verdichtungsmaximums eine halbe Undulationszeitdauer, fällt also grösste Verdichtung mit der grössten nach dem Inneren gerichteten

1) v. Helmholtz, Journ. f. reine u. angew. Math. 112. p. 1. oder Wiss. Abh. 1. p. 303.

Geschwindigkeit nahehin zusammen, so werden wir eine Ellipse bekommen, die in einer der Bewegung des Uhrzeigers entgegengesetzten Richtung durchlaufen wird.

Nach der v. Helmholtz'schen Theorie müssen wir diese verschiedenen Bilder an folgenden Stellen erhalten. Denken wir uns die ebenen Wellen bis zur oberen Pfeifenöffnung fortgesetzt, so müssen die Maxima hier die Differenz einer Viertelundulation haben; es muss sich daher eine Linie bilden. Innerhalb der Pfeife muss diese Differenz mehr und mehr verschwinden, es muss sich eine Ellipse bilden, welche in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers durchlaufen wird. Dabei muss die Druckcomponente beständig wachsen, die der Geschwindigkeit abnehmen. Unterhalb der Knotenfläche werden wir dieselben Erscheinungen, aber in umgekehrter Reihenfolge zu erhalten haben.

Sehen wir nun, was für Flammenbilder wir bei unserem Experiment erhalten. Befindet sich die Flamme in der Ebene der oberen Pfeifenöffnung, so bildet sich in der Spitze der Flamme eine Ellipse. Am besten erhielt ich dieselbe, wenn der Gasdruck 2,5 cm H_2O betrug. Die Axen der schräg-liegenden Ellipse hatten eine Länge von ungefähr 3, resp. 2 mm. Senken wir die Flamme tiefer in die Pfeife, so nimmt die kleine Axe der Ellipse mehr und mehr ab und beträgt im Abstand von 4 cm von der oberen Pfeifenöffnung noch 1 mm, während die grosse Axe ihre Länge beibehalten hat. Im Abstand von 5 cm haben wir noch eine schwach gekrümmte Linie. Bei 6 cm ist dieselbe zu einer Geraden geworden, und wird bei 7 cm wiederum eine schwach gekrümmte Linie, welche im Abstand von 9 cm von der oberen Kante in eine Ellipse übergeht. Hierbei ist zu beachten, dass diese verschiedenen Uebergänge nicht dadurch herbeigeführt werden, dass etwa die eine Componente anfangs abnimmt und dann wieder wächst, sondern dass nur die zeitliche Aufeinanderfolge der beiden Kräfte variirt.

Man sieht dies deutlich, indem man zwei Flammen bei gewöhnlichem Gasdrucke benutzt, von denen die eine horizontal, die andere vertical brennt. Die letztere zeigt dann hauptsächlich nur den Druckwechsel, die erstere nur den

Geschwindigkeitswechsel. Bringen wir diese Flamme z. B. an die Stelle, wo die Linie entstand, so sehen wir beide lebhaft bewegt. Die Grössen des Drucks und der Geschwindigkeit haben nahezu dieselben Werthe, wie in den benachbarten Punkten, in denen Ellipsen entstehen.

Zwar nimmt der Druck beständig zu, je mehr wir uns der Knotenfläche nähern, doch ist diese Aenderung auf einer Strecke von einigen Centimetern so gering, dass eine Aenderung des Flammenbildes, wie wir sie beobachteten, nicht dadurch bewirkt werden kann. Es muss daher dieselbe durch ein der Zeit nach verschiedenes Eintreten der beiden Bewegungen bedingt sein.

Fahren wir nun in unseren Beobachtungen mit einer Flamme fort. Um etwas über die Bewegungsrichtung in der Ellipse erfahren zu können, wandte ich die stroboskopische Scheibe an. Es zeigte sich, dass im oberen Theile der Pfeife, bis 5 cm vom oberen Rande, die Bewegung bei etwas zu raschem Gange der Scheibe in Richtung der eines Uhrzeigers vor sich ging; bei etwas zu langsamem in umgekehrter Richtung. Es folgt hieraus nach den Auseinandersetzungen, welche Töpler[1]) über das stroboskopische Princip gegeben hat, dass die thatsächliche Bewegung in diesem Falle der Drehungsrichtung des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, dass also das Verdichtungsmaximum und die nach der oberen Oeffnung gerichtete grösste Geschwindigkeit um mehr als eine Viertelundulation auseinander fallen. Unterhalb der geraden Linie, also im Abstande von 9 cm von der oberen Oeffnung, haben wir die umgekehrte Erscheinung; d. h. bei etwas zu raschem Gange der Scheibe erhalten wir eine Bewegung, welche die umgekehrte der eines Uhrzeigers ist, und bei etwas zu langsamem eine Bewegung im Sinne der eines Uhrzeigers. Thatsächlich findet daher die Bewegung im Sinne der Drehung eines Uhrzeigers statt. Die Maxima der Verdichtung und der nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeit fallen um weniger als eine Viertelundulation auseinander. Gehen wir mit der Flamme noch weiter in das Innere der Pfeife hinab, so wird die Erscheinung undeutlicher. Die

1) Töpler. Wied. Ann. 128. p. 108. 1866.

Druckcomponente wächst mehr und mehr, die der Geschwindigkeit nimmt ab, sodass in der Nähe des Knotens an der Flamme nur die Druckwechsel bemerkbar sind, während die Geschwindigkeitscomponente fast verschwindet. Gehen wir noch tiefer, so sehen wir zwar wieder eine Ellipse entstehen, aber die wirbelnde Bewegung des Anblasestromes gestattet nicht, die in der oberen Hälfte der Pfeife angestellten Versuche hier zu wiederholen.

Aus den bisherigen Untersuchungen würden wir Folgendes zu schliessen zu haben. Das Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximum bewegt sich nicht gleichmässig fort, und zwar ist ihre Bewegung derartig, dass sie am offenen Ende der Pfeife über die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinanderfallen, im Abstande von 6 cm vom oberen Rande gerade um eine Viertelundulation verschieden sind und noch weiter nach dem Inneren mehr und mehr zusammenfallen. Dies Ergebniss ist aber noch zu modificiren.

Wir haben nämlich hierbei angenommen, dass die Wirkung des Druckes momentan in der Gestalt der Flamme zur Geltung kommt. Wenn dies in Wirklichkeit der Fall ist, so müssen sich die beobachteten Flammenbilder stets an demselben Orte zeigen, wenn auch der Gasdruck variirt wird. Bei den Versuchen war, wie schon bemerkt, der Druck 2,5 cm H_2O gewesen. Verringern wir nun den Druck, so verschieben sich auch die Lagen der Linien und Ellipsen. Zwar werden die einzelnen Bilder mit abnehmendem Druck undeutlicher, jedoch lässt sich mit Sicherheit erkennen, dass der Ort der geraden Linien sich mehr und mehr der oberen Pfeifenöffnung nähert. Bei 2,5 cm H_2O lag dieselbe 6 cm vom oberen Rande entfernt, bei 1,5 cm H_2O liegt sie noch 4 cm und bei 1,3 cm Wasserdruck noch 3,5 cm von demselben. Genau liessen sich diese Orte leider nicht feststellen, sodass es mir nicht gelungen ist, diesen Einfluss des Gasdruckes gänzlich zu eliminiren. Wir dürfen aber aus diesen Versuchen schliessen, dass uns die Flamme nicht genau den augenblicklichen Phasenunterschied zwischen Druck- und Geschwindigkeitsmaximum angibt, dass im Gegentheil beide erst wirklich zusammenfallen, wenn die Flamme schon einen

Vorsprung des Geschwindigkeitsmaximums angibt. Nehmen wir an, dass bei unseren Versuchen der Ort der geraden Linie in demselben Verhältniss sich der Oeffnung nähert, wie der Druck des Gases abnimmt, so würde die Linie bei 0 cm H_2O Ueberdruck nahezu in die Ebene der Pfeifenmündung fallen. Wir erhalten daher als endgültiges Resultat unserer Untersuchung:

Das Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximum liegen im offenen Ende der Pfeife ungefähr um die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinander. Unterhalb der Oeffnung bis in die Nähe des Knotens fallen aber die Maxima mehr und mehr zusammen. Dabei hat der Druck sein Maximum in der Knotenfläche, die Geschwindigkeit aber das ihrige nahe der oberen Pfeifenöffnung.

Ueber die Schwingungsrichtung der Lufttheilchen am offenen Ende der Pfeife.

v. Helmholtz gibt in der Einleitung zu seiner Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden den Grund an, warum hauptsächlich die mathematische Theorie der Orgelpfeifen seit den ersten Bearbeitern so sehr wenig vorgerückt sei. Er sagt:

„Der Grund davon hat hauptsächlich darin gelegen, dass die Mathematiker es nicht wagten, die Annahme aufzugeben, dass die Bewegung der Lufttheilchen im Inneren der Röhre überall ihrer Axe parallel gerichtet, und sowohl die Geschwindigkeit, wie der Druck in allen Punkten desselben Querschnittes gleich gross sei. Diese von den ersten Bearbeitern der Einfachheit wegen gemachte Annahme ist ganz unbedenklich für die von den offenen Enden entfernteren Theile einer cylindrischen oder prismatischen Röhre, aber in der Nähe offener Enden, wo die ebenen Wellen der Röhre in den freien Raum überzugehen anfangen, um sich dort in Form kugeliger Wellen auszubreiten, ist jene Annahme nicht mehr zulässig, da es klar ist, dass ein solcher Uebergang nicht sprungweise geschehen kann."

Meines Wissens ist dieser Umstand noch nicht durch das Experiment geprüft worden. Halten wir die bei den

vorigen Versuchen benutzte Flamme in die Mitte der oberen Pfeifenöffnung, so bildet sich, wie wir gesehen haben, eine Ellipse, und zwar ist die Ebene derselben parallel der Längsaxe der Pfeife. Nähern wir die Flamme dem Rande der Pfeife, so bemerken wir eine doppelte Veränderung in dem Flammenbilde. Erstens wachsen die Axen der Ellipse, und zweitens ändert sich die Schwingungsebene der Flamme. Während in der Mitte der Pfeife die Schwingungsrichtung parallel der Längsaxe der Pfeife war, bildet sie nun einen spitzen Winkel mit derselben. Dieser Winkel wächst mehr und mehr, je näher wir dem Rande kommen, und wird zu einem Rechten gerade über dem Pfeifenrande. Die Ellipse hat sich dabei ungefähr um das Doppelte vergrössert. Auch etwas unterhalb der Pfeifenmündung innerhalb der Röhre können wir noch eine deutliche Veränderung der Schwingungsebene wahrnehmen, doch ist die Erscheinung nicht so lebhaft und verschwindet gänzlich im Abstande von einigen Centimetern von dem oberen Rande. Ausserhalb der Pfeife nimmt die Intensität des Geschwindigkeits- und Druckwechsels so rasch ab, dass wir oberhalb der Pfeifenöffnung im Abstande von einigen Centimetern keine sichtbare Bewegung der Flamme erhalten. Seitlich des Randes ist nur innerhalb eines Centimeters eine deutliche Erregung derselben bemerkbar.

Wir sehen aus diesen Versuchen, dass in der That in der Nähe der oberen Oeffnung der Pfeife die Lufttheilchen sich nicht mehr parallel der Axe der Pfeife bewegen, und dass auch der Druck und die Geschwindigkeit zur selbigen Zeit in demselben Querschnitte nicht constant sind, sondern bedeutende Unterschiede zeigen.

VI. *Einfache Regel zur Bestimmung der isochromatischen Curven in einaxigen Krystallplatten bei beliebiger Neigung der Axe gegen die Oberfläche; von Julius Friess.*

(Hierzu Taf. I Fig. 4.)

Bezugnehmend auf die Notiz[1]), nach welcher Hr. Bertin die Curven, welche in einaxigen Krystallen bei beliebiger Neigung der Axe gegen die Oberfläche im polarisirten Lichte auftreten, berechnete, bemerke ich, dass ich bereits im Jahre 1877 dasselbe Thema ausführlich behandelte und eine einfache Regel zur Bestimmung dieser Curven aufstellte.[2]) Da der erwähnte Aufsatz vergriffen ist, so sei es mir gestattet, einen kurzen Auszug davon zu geben.

Ist durch ψ der Winkel zwischen den beiden Polarisationsebenen des Polarisators und Analysators bezeichnet, durch φ der Winkel zwischen Hauptschnitt und Polarisator und bedeutet Δ den Gangunterschied des ordinären und extraordinären Strahles, so ist bekanntlich die resultirende Intensität des in das Auge gelangenden Strahles:

$$(1) \qquad J = a^2 \{\cos^2\psi + \sin 2\varphi \sin 2(\psi - \varphi) \sin^2 \pi\Delta\}.$$

Die Punkte gleicher Helligkeit geben die isochromatische Curve. Sie sind bei einer bestimmten Lage des Polarisators und Analysators durch den Werth von Δ bestimmt.

Um diesen zu finden, wählen wir ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen eine Coordinatenebene die Oberfläche des Krystalles, dessen zweite die durch das Einfallsloth und die optische Axe bestimmte Ebene ist und dessen dritte senkrecht auf beiden durch den Einfallspunkt A (Fig. 4) des einfachen Lichtstrahles geht.

Ist ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes parallel zur optischen Axe, ε die senkrecht darauf und die

1) M. Bertin, Beibl. 9. p. 121. 1885.

2) Progr. d. k. k. Staatsoberrealschule zu Olmütz (Mähren). 1876/77.

Axe unter dem Winkel α gegen die Oberfläche geneigt, so wird die Wellenfläche des extraordinären Strahles durch das Ellipsoid bestimmt, dessen Gleichung lautet:

$$(2)\quad \omega^2(x^2+y^2+z^2)+(\varepsilon^2-\omega^2)(y\cos\alpha - z\sin\alpha)^2 = \omega^2\varepsilon^2.$$

Bildet der einfallende Strahl SA mit der Z-Axe den Winkel β und die Einfallsebene mit der XZ-Ebene den Winkel γ, so ist derselbe bestimmt durch:

$$(3)\qquad y = x\,\mathrm{tg}\,\gamma, \qquad z = \frac{x\cos\beta}{\sin\beta\cos\gamma}.$$

Zu diesem hat man sich einen parallelen Strahl $S'T$ so gezogen zu denken, dass, wenn man von A auf denselben das Perpendikel AP fällt, die Strecke PT zwischen dem Fusspunkte desselben und dem Treffpunkte des Strahles mit der Ebene XV gerade die Länge der Lichtwelle in der Luft ist. Setzt man homogenes Licht voraus, so kann man $PT = 1$ setzen. Zieht man in der XV-Ebene durch den Punkt T eine Gerade mn senkrecht auf die Einfallsebene, so ist die Gleichung derselben:

$$(4)\qquad z = 0, \qquad y\sin\gamma + x\cos\gamma = \mathrm{cosec}\,\beta.$$

Durch diese legen wir eine Ebene, die das Ellipsoid berührt. Ihre Gleichung ist:

$$(5)\qquad x\cos\gamma + y\sin\gamma + Cz = \mathrm{cosec}\,\beta.$$

Damit sie das Ellipsoid berührt, sind die Bedingungsgleichungen:

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{\omega^2 x}{z(\omega^2\cos^2\alpha+\varepsilon^2\sin^2\alpha) - y(\varepsilon^2-\omega^2)\sin\alpha\cos\alpha} = \dfrac{\cos\gamma}{C}, \\ \dfrac{(\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha)\,y - z(\varepsilon^2-\omega^2)\sin\alpha\cos\alpha}{z(\omega^2\cos^2\alpha+\varepsilon^2\sin^2\alpha) - y(\varepsilon^2-\omega^2)\sin\alpha\cos\alpha} = \dfrac{\sin\gamma}{C}. \end{cases}$$

Aus (2), (5) und (6) findet man für die Berührungspunkte:

$$(7)\quad \begin{cases} \bar{z} = W = \sqrt{\{(\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha)(1-\varepsilon^2\sin^2\beta\cos^2\gamma) \\ \qquad\qquad -\omega^2\varepsilon^2\sin^2\beta\sin^2\gamma\}} \\ \bar{x} = \varepsilon^2\sin\beta\cos\gamma \\ \bar{y} = \dfrac{\omega^2\varepsilon^2\sin\beta\sin\gamma + (\varepsilon^2-\omega^2)\sin\alpha\cos\alpha\,.\,W}{\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha}, \end{cases}$$

Die Wellenlänge des Lichtes auf dem extraordinären Strahle im Krystall ist:

$$(8)\qquad \lambda_e = \sqrt{\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2}.$$

die Richtung, in welcher er den Krystall durchsetzt, ist bestimmt durch:

$$x = \frac{x}{z} z, \qquad y = \frac{y}{z} z. \tag{9}$$

Ist D die Dicke der Platte, so sind die Coordinaten für den Austrittspunkt dieses Strahles:

$$x_e = \frac{x}{z} D, \quad y_e = \frac{y}{z} D, \quad z_e = D. \tag{10}$$

Die Entfernung des Austrittspunktes desselben vom Eintrittspunkte ist gegeben durch:

$$E_e^2 = \frac{D^2}{z^2}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{D^2}{z^2} \lambda_e^2.$$

Die Anzahl der Wellen, welche auf dem Wege des extraordinären Strahles innerhalb des Krystalles liegen, ist demnach:

$$\frac{E}{\lambda} = \frac{D}{z} = \frac{D}{\sqrt{(\omega^2 \sin^2\alpha + \varepsilon^2 \cos^2\alpha)(1 - \varepsilon^2 \sin^2\beta \cos^2\gamma) - \omega^2 \varepsilon^2 \sin^2\beta \sin^2\gamma}}. \tag{11}$$

Um die analogen Werthe für den ordentlichen Strahl zu finden, braucht man nur in (7), (10) und (11) $\varepsilon = \omega$ zu setzen. Man erhält für die Coordinaten des Austrittspunktes des ordentlichen Strahles aus dem Krystalle:

$$x_0 = \frac{\omega \sin\beta \cos\gamma}{\sqrt{1 - \omega^2 \sin^2\beta}} D; \quad y_0 = \frac{\omega \sin\beta \sin\gamma}{\sqrt{1 - \omega^2 \sin^2\beta}} D, \quad z_0 = D, \tag{12}$$

für die Anzahl der Wellen auf diesem Strahle:

$$\frac{E}{\lambda_0} = \frac{D}{\omega \sqrt{1 - \omega^2 \sin^2\beta}}. \tag{13}$$

Ist der gegebene Krystall negativ brechend, was wir vor der Hand annehmen wollen, so ist AO (Fig. 4) der ordentliche, EA der ausserordentliche Strahl. Es ist, um den Gangunterschied angeben zu können, noch die Anzahl der Wellen auf dem Wege OB zu bestimmen. Die Länge dieser Strecke ist:

$$OB = [(x_e - x_0)\cos\gamma + (y_e - y_0)\sin\gamma]\sin\beta. \tag{14}$$

Setzt man die Werthe aus (10) und (12) ein, so ist:

$$(15)\quad \left\{ OB = D\left\{ C^2 \sin^2\beta \frac{(\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)\cos^2\gamma + \omega^2\sin^2\gamma}{(\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)\,W} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{\omega\sin^2\beta}{\sqrt{1-\omega^2\sin^2\beta}} + \frac{(\varepsilon^2-\omega^2)\sin 2\alpha \sin\beta\sin\gamma}{2(\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)} \right\}.$$

Dieser Ausdruck gibt auch zugleich die Zahl der Wellenlängen auf OB an. Es ist demnach der Gangunterschied:

$$(16)\qquad \Delta = OB + \frac{E_0}{\lambda_0} - \frac{E_e}{\lambda_e}.$$

Setzt man die Werthe aus (11), (13) und (15) ein und ordnet nach Potenzen von $\sin\beta$, so erhält man, wenn die vierten und höheren Potenzen wegen der Kleinheit des Winkels β vernachlässigt werden:

$$(17)\quad \left\{ \Delta = D\left\{ \frac{1}{\omega} - \frac{1}{\sqrt{\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha}} + \frac{(\varepsilon^2-\omega^2)\sin 2\alpha\sin\gamma}{(2\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha)}\sin\beta + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \tfrac{1}{2}\left[-\omega + \frac{\varepsilon^2\cos^2\gamma}{\sqrt{\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha}} + \frac{\omega^2\varepsilon^2\sin^2\gamma}{(\omega^2\sin^2\alpha+\varepsilon^2\cos^2\alpha)^{3/2}} \right]\sin^2\beta \right\}.$$

Ist der Krystall positiv brechend, so ändert (17) nur das Zeichen, was, wie aus (1) zu ersehen ist, den Werth der resultirenden Intensität des Lichtes nicht ändert. Setzt man $\Delta = \text{Const.}$, so gibt (17) die Gleichung der isochromatischen Curve. Um diese selbst zu bestimmen, beziehen wir sie auf ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen Ursprung der Punkt sei, wo die Axe des aus dem Krystall austretenden Lichtkegels die Oberfläche desselben schneidet, als Richtung der X und V bleiben die bereits angegebenen Richtungen; so ist:

$$(18)\qquad \sin\gamma = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}, \quad \cos\gamma = \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}}.$$

Sei F die Länge der Verbindungslinie des Ursprungs mit dem Punkte, gegen welchen der Strahlenkegel convergirt, so ist, weil jeder Strahl denselben Winkel mit dieser Linie wie mit dem Einfallsloth bildet:

$$(19)\qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{F} = \sin\beta.$$

Da β immer einen kleinen Werth hat, so ist es erlaubt, statt der Tangente den Sinus zu setzen. Führt man die

Grössen von (18) und (19) in (17) ein und setzt $\Delta = \text{Const.} = K$, so erhält man die Gleichung:

$$Ax^2 + By^2 + Cy + E = 0, \tag{20}$$

worin abkürzend gesetzt wurde:

$$\left\{\begin{aligned} A &= \frac{1}{2F^2}\left(\frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha}} - \omega\right), \\ B &= \frac{\omega}{2F^2}\left(\frac{\omega\varepsilon^2}{(\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)^{3/2}} - 1\right), \\ C &= \frac{(\varepsilon^2 - \omega^2)\sin 2\alpha}{2F(\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)}, \\ E &= \frac{1}{\omega} - \frac{1}{\sqrt{\omega^2\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha}} - \frac{K}{D}. \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Da A und B oder A und E, oder B und C nicht gleichzeitig Null sein können, so stellt die vorliegende Gleichung eine Kegelschnittlinie vor.

Suchen wir uns den Kegel zu bestimmen, aus dessen Schnitt mit einer Ebene die Curven entstehen können. Setzt man in (21) $\alpha = 90^0$, so erhält (20) die Form:

$$x^2 + y^2 = \frac{2KF^2}{D}\frac{\omega}{\varepsilon^2 - \omega^2}, \tag{22}$$

welche einen Kreis vorstellt. Setzt man:

$$\alpha = \arccos\sqrt{\frac{\varepsilon\sqrt[3]{\omega^2\varepsilon} - \omega^2}{\varepsilon^2 - \omega^2}}, \tag{23}$$

so stellt (20) eine Parabel vor. Daraus ergibt sich nun folgende Regel.

Legt man durch einen geraden Kreiskegel, bei welchem die erzeugende Gerade mit der Axe den Winkel:

$$\alpha = \arccos\sqrt{\frac{\varepsilon\sqrt[3]{\omega^2\varepsilon} - \omega^2}{\varepsilon^2 - \omega^2}}$$

bildet, eine Ebene so, dass sie mit der Axe denselben Winkel einschliesst, wie die Oberfläche des Krystalles mit der optischen Axe, so hat die isochromatische Curve mit dem Schnitte dieselbe Form.

Olmütz, 5. Januar 1887.

VII. *Ueber die Correctionen bei einer Winkelmessung mit Spiegel und Scala; von F. Kohlrausch.*

Nicht als etwas Neues, sondern nur zur Bequemlichkeit eines oder des anderen Beobachters will ich hier in möglichst handlicher Gestalt die Operationen und Formeln zusammenstellen, welche für eine genaue Bestimmung des Abstandes einer Scala von einem gedrehten Spiegel nothwendig sind.

Der Kürze halber sei die Drehungsaxe des Spiegels vertical angenommen. Es ist also für den allgemeineren Fall statt „vertical" und „horizontal" zu lesen „parallel" oder „senkrecht zur Drehungsaxe".

A bedeute den zur Scala senkrechten Abstand der anvisirten Spiegelmitte von der Scala, projicirt auf eine horizontale Ebene.[1]) A_0 sei der corrigirte Abstand, d. h. diejenige Länge, welche einen kleinen horizontalen Drehungswinkel α des Spiegels aus dem zugehörigen Scalenausschlage x als:

$$\alpha = \frac{x}{2A_0}$$

berechnen lässt. Die Abweichungen grösserer Scalenausschläge von der Proportionalität mit den Drehungen bleiben hier also ausser Betracht. Die Correctionen Nr. 1—5 gelten für geradlinige, wie für gebogene Scalen.

Zunächst werde die Normale auf dem nicht abgelenkten Spiegel und die Visirlinie in derselben auf der Scala senkrechten Verticalebene angenommen.

1. Correction wegen Spiegelneigung.

Eine Neigung des Spiegels gegen die Drehungsaxe kann die Scalenausschläge vergrössern oder verkleinern. Die Lage sei folgendermassen definirt:

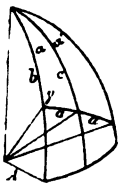
Die Visirlinie des Fernrohres — oder bei objectiver Beobachtung die Verbindungslinie der Lichtquelle mit der Spiegelmitte — bilde mit der Verticalen den Winkel b, die

1) Ein bequemes Verfahren der Messung von A s. F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 8. 1882.

Spiegelnormale mit der Verticalen den Winkel c. Der horizontale Drehungswinkel der Spiegelnormale ist $= \alpha$, der beobachtete Scalenausschlag $= x$.

Als Hülfsgrösse werde noch der Winkel, welchen die gedrehte Spiegelnormale mit der constanten Visirlinie bildet, $= a$ gesetzt. Dann ist $2a$ der Winkel, welchen der von dem beobachteten Scalentheil kommende Lichtstrahl mit der Visirlinie macht.[1])

Wir denken uns um den Spiegelmittelpunkt eine Kugel beschrieben, welche eine durch die Scala gelegte verticale Ebene berührt, welche also den Halbmesser A hat. Auf der Kugelfläche stellen sich die Winkel a, b und c als Seiten eines Dreiecks dar, in welchem der Seite a der gesuchte Winkel α gegenüber liegt, der Seite c ein Winkel, welcher γ heisse.



In einem zweiten Dreieck liegen die Seiten $2a$ und b, die den Winkel γ einschliessen, und in welchem der Seite $2a$ ein Winkel $\alpha + \alpha'$ gegenüber liegt. Aus beiden Dreiecken folgt:

$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c . \cos \alpha,$$
$$\cos c = \cos a \cos b + \sin a \sin b . \cos \gamma,$$
$$\sin \gamma = \operatorname{tg}(\alpha + \alpha')(\operatorname{ctg} 2a \sin b - \cos b \cos \gamma).$$

Die Elimination von a und γ ergibt:

$$\sin \alpha = \operatorname{tg}(\alpha + \alpha')\left[\cos \alpha - \frac{1}{2 \sin c} \frac{\sin b}{\cos a \sin b \sin c + \cos b \cos c}\right].$$

Wenn der Ausschlag α klein ist, so setzen wir:

$$\alpha = \sin \alpha, \quad \cos \alpha = 1, \quad \operatorname{tg}(\alpha + \alpha') = x / A,$$

und erhalten: $$\alpha = \frac{x}{2A} \frac{\sin(2c - b)}{\sin c \cos(b - c)}.$$

Man sieht, dass der Correctionsfactor von $x/(2A)$ immer gleich Eins wird, sobald $c = 90^0$, d. h. sobald der Spiegel der Drehaxe parallel ist. Ebenso verschwindet die Correction,

1) Man setzt hier voraus, die Theilstriche der Scala seien so lang, dass man stets im Fadenkreuz des Fernrohres beobachte. Der Fall, dass die Theilstriche kurz sind, und dass man immer im Verticalfaden des Fernrohres beobachtet, führt für kleine Ablenkungen auf dasselbe.

wenn $b = c$, d. h. wenn die Spiegelnormale in der Ruhelage mit der Visirlinie zusammenfällt, also auch die Scala durch die Visirlinie geht. (Es ist also gut, Fernrohr und Scala möglichst dicht zusammenzubringen.) In allen anderen Fällen ist eine Correction nothwendig.

An Stelle der Neigungen b und c gegen die Verticale wollen wir nun die Neigung φ der Visirlinie und die Neigung ν der Spiegelnormale gegen den Horizont einsetzen. Dann ist $b = 90 - \varphi$, $c = 90 - \nu$, und man erhält:

$$\alpha = \frac{x}{2A} \frac{\cos(2\nu - \varphi)}{\cos\nu \cos(\nu - \varphi)}.$$

Man würde also den corrigirten Scalenabstand A_0 setzen:

$$A_0 = A \frac{\cos\nu \cos(\nu - \varphi)}{\cos(2\nu - \varphi)}.$$

Sind die Neigungen wie gewöhnlich nur klein, sodass man $\cos\nu = 1 - \frac{1}{2}\nu^2$ etc. setzen kann, so wird:

$$A_0 = A\left(1 + \nu(\nu - \varphi)\right).$$

Praktisch wird man die Neigungen so messen, dass man die Höhen N und F der Punkte, in welchen Spiegelnormale und Visirlinie die verticale Scalenebene treffen, über dem Spiegel bestimmt. Dann ist $\nu = N/A$ und $\varphi = F/A$, und man hat:

$$A_0 = A + \frac{N(N-F)}{A}.$$

Statt N kann man auch die Höhe S der Scala über dem Spiegel einführen und erhält, weil $N = \frac{1}{2}(S + F)$ ist:

$$A_0 = A + \frac{(S+F)(S-F)}{4A}.$$

Die Höhen sind von der anvisirten Spiegelmitte aus, nach oben positiv, nach unten negativ zu zählen.

2. Spiegelkrümmung.

Liegt ein Spiegel in der Drehungsaxe, so ist die Krümmung ohne Einfluss; bei excentrischer Lage kann die Correction beträchtlich werden, besonders da dünne Planspiegel oft schon durch ihre Fassung gekrümmt werden.

Der Spiegel habe den Krümmungshalbmesser r, für einen Hohlspiegel positiv gerechnet und umgekehrt. Der Abstand

von der Drehaxe sei $= a$. Man sieht leicht, dass, wenn eine Drehung α ausgeführt wird, die Spiegelnormale in dem anvisirten Punkte ihre Richtung um $\alpha + a\alpha/r = \alpha(1 + a/r)$ ändert. Man beobachtet die Ausschläge also im Verhältniss $1 + a/r$ zu gross. Mit anderen Worten, der in die Rechnung einzuführende Scalenabstand ist:

$$A_0 = A + A\frac{a}{r}.$$

Bestimmung des Krümmungshalbmessers r. — Das Fernrohr wird auf das Bild der Scala im Spiegel ohne Parallaxe eingestellt. Der Abstand der Scala vom Spiegel sei hierbei $= s$, derjenige des Fernrohrobjectives vom Spiegel $= l$. Nun richtet man das ungeänderte Fernrohr auf einen horizontalen Maasstab in ungefähr doppeltem Abstande und regulirt den letzteren, bis die Parallaxe verschwindet. Er sei, vom Objectiv an gerechnet, $= L$. Dann ist offenbar $2/r = 1/s - 1/(L - l)$, woraus:

$$r = 2s\,\frac{L - l}{L - l - s},$$

3. Deckglaskrümmung.

Sind die Flächen eines Deckglases nicht ganz plan, so kann auch hieraus eine Correction entspringen, welche um so grösser ist, je weiter das Deckglas vom Spiegel absteht.

Ich führe die Correction auf die Brennweite f des Deckglases zurück, die wie gewöhnlich für eine Sammellinse positiv sei, und umgekehrt. e sei der Abstand des Deckglases vom Spiegel. Spiegelnormale und Axe des Deckglases sollen in der Ruhelage des Spiegels zusammenfallen, resp. in derselben Verticalebene liegen.

Ein Mittelstrahl durch das Deckglas geht, von dem nicht abgelenkten Spiegel zurückgeworfen, in sich zurück. Ist der Spiegel um den Winkel α gedreht, so wird der Strahl um 2α gedreht zurückgeworfen. Er trifft also das Deckglas im Abstande $2\alpha e$ von dessen Mittelpunkte. Nun wird ein Strahl, der eine Linse in dem (kleinen) Abstande h von der Mitte trifft, um h/f abgelenkt, unser Strahl also um den Winkel $2\alpha e/f$. Ohne Deckglas würde der Scalenausschlag $2\alpha A$ sein,

durch das Deckglas wird der Ausschlag um $(A-e)2ae/f$ verkleinert. Der gemessene Ausschlag wäre also im Verhältniss $1+(A-e)e/(Af)$ zu vergrössern oder der Scalenabstand A in diesem Verhältniss zu verkleinern. Man hat also zu setzen:

$$A_0 = A - e\,\frac{A-e}{f}.$$

Bestimmung der Brennweite f. — Ein Fernrohr wird auf einen Maasstab mit verticalen Theilstrichen ohne Parallaxe eingestellt. Der Abstand des Maasstabes vom Objectiv sei hierbei $= L$. Nun wird das Deckglas in derjenigen Lage, welche dasselbe am Instrument hat, dicht vor das Objectiv gebracht. Der Abstand, welchen jetzt der Maasstab vom Fernrohr haben muss, damit die Parallaxe verschwindet, sei $= L'$. Dann ist offenbar $1/f = 1/L' - 1/L$, also:

$$f = \frac{LL'}{L-L'}.$$

Zu dem Einflusse des Deckglases ist noch folgendes zu bemerken. Um den Localeinfluss eines Instrumentes auf die eigene Magnetometernadel zu ermitteln, verfährt man wohl so, dass man das Instrument um einen Winkel φ dreht und den Winkel bestimmt, um welchen die Nadel hierdurch mitgenommen wird. Wenn Θ das Torsionsverhältniss des Fadens ist, so zieht man zunächst $\Theta\varphi$ von der Ablenkung ab. Der Rest sei $= \delta$. Dann beträgt der Instrumentaleinfluss δ/φ, d. h. das magnetische Feld der Nadel wird in dem Instrument im Verhältniss $1+\delta/\varphi$ grösser gesetzt, als das Feld ohne das Instrument an dem Orte sein würde.[1]) Es ist unschwer zu übersehen, dass ein solches Verfahren, falls der Spiegel nahe bei der Drehungsaxe sitzt, zugleich den Einfluss der Deckglaskrümmung mit eliminirt, der also dann nicht noch besonders in Rechnung zu setzen ist.

4. Deckglasdicke.

Wegen der Lichtbrechung in einer Planplatte von der Dicke d ist der gemessene Scalenabstand bekanntlich zu ver-

1) Man setzt dabei natürlich u. a. voraus, dass die störende Einwirkung symmetrisch um die Nadel vertheilt sei.

kleinern um $d(n-1)/n$, wenn n das Lichtbrechungsverhältniss der Platte ist.

Man hat also:

$$A_0 = A - \frac{n-1}{n} d.$$

$(n-1)/n$ ist für Glas nahe $= 1/3$.

Die Correction kann direct gemessen werden dadurch, dass man ein Mikroskop auf einen Gegenstand deutlich einstellt, dann das Deckglas vor das Objectiv bringt und Mikroskop oder Gegenstand verschiebt, bis man wieder deutlich sieht. Die Verschiebung beträgt offenbar $d(n-1)/n$.

5. Spiegeldicke.

A sei bis zur Vorderfläche eines Spiegels gemessen; dann kommt, wie bekannt, nicht die ganze Dicke d des Spiegels hinzu, sondern d/n:

$$A_0 = A + \frac{d}{n}.$$

Optische Messung einer Spiegeldicke. — Ist die Platte, etwa bei einem schon gefassten Spiegel, dem Maasstabe nicht zugänglich, so kann man die Dicke aus dem scheinbaren Abstande d' eines auf die Vorderfläche aufgetragenen weissen Punktes von seinem Bilde in der spiegelnden Fläche bestimmen. Man führt die Messung einfach mit einem Mikroskop aus, welches man zuerst auf den Punkt, dann auf dessen Spiegelbild deutlich einstellt. Die Verschiebung zwischen beiden Einstellungen ist $= d'$, und man bekommt $d = d' . n/2$ also die obige Correction $d/n = \frac{1}{2} d'$.

6. Schräge Stellung der Scala.

Fällt der Ablesepunkt bei der Ruhelage des Spiegels nicht mit dem Fusspunkte der Senkrechten von dem Spiegel auf die Scala zusammen, sondern liegen beide Punkte um die Länge r_0 auseinander, so entspricht einer Verschiebung des gesehenen Scalenpunktes um die kleine Grösse x ein Drehungswinkel des Spiegels gleich:

$$\alpha = \frac{x}{2A\left(1 + \frac{r_0^2}{A^2}\right)}.$$

Man hat hiernach zu setzen:

$$A_0 = A + \frac{x_0^2}{A}.$$

A stellt auch hier den zur Scala senkrechten Horizontalabstand der letzteren vom Spiegel vor.

Sind die einzelnen im vorigen angegebenen Correctionen $A_0 - A$ klein, so sind dieselben in ihrem Zusammenwirken zu summiren.

VIII. *Ueber die Erregung einer electromotorischen Kraft durch das Licht und eine Nachwirkung desselben im Selen; von S. Kalischer.*

Im Jahre 1876 fanden Adams und Day bei einer Untersuchung der merkwürdigen Eigenschaft der krystallinischen Modification des Selens, seinen Widerstand unter dem Einflusse des Lichtes zu ändern, dass dieses auch im Stande ist, eine electromotorische Kraft im Selen hervorzurufen. Das Selen war zwischen Platindrähten eingeschmolzen und durch längeres Erhitzen in den krystallinischen Zustand gebracht worden. Unter drei Stücken, welche von derselben Selenstange stammten und möglichst gleich präparirt waren, zeigten zwei diese Eigenschaft, das dritte nicht. Als einige Jahre später Bell seine photophonischen Versuche veröffentlichte, wurde meine Aufmerksamkeit auf die eben erwähnte Beobachtung von Adams und Day gelenkt, und es gelang mir, unter mehreren Selenpräparaten eins zu finden, in welchem das Licht einen electrischen Strom erzeugte, der durch das Galvanometer sowohl, als auch bei Anwendung intermittirenden Lichtes durch das Telephon nachweisbar war.[1]) Die Zelle bestand aus Messingdrähten, die einander parallel um ein Glasröhrchen gewunden waren und in deren Zwischenraum Selen eingeschmolzen war. Nach einigen Monaten begann die electromotorische Lichtwirkung geringer zu werden; zugleich nahm der Widerstand und die Lichtempfindlichkeit, d. h. die Erhöhung der Leitungsfähigkeit unter dem Einflusse

1) Kalischer, Carl's Rep. d. Phys. **17.** p. 563—570. 1881.

des Lichtes ab, und die electromotorische Lichtwirkung verlor sich schliesslich ganz. Einige Versuche, die verlorene Eigenschaft der Zelle wieder hervorzurufen, führten nicht zum Ziele, und ich habe damals den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Im Februar 1885 theilte Hr. Siemens der Academie mit, dass in einer der ihm von Hrn. Fritts in New-York gesandten Selenzellen das Licht eine electromotorische Kraft hervorruft.[1]) Hr. Fritts, der eine ausserordentlich grosse Anzahl von Selenpräparaten dargestellt hat, erwähnt in seiner Abhandlung[2]) über seine nach mehreren Tausenden zählenden Versuchen nichts von jener Eigenschaft des Selens, und es scheint demnach, dass unter den so zahlreichen, von ihm hergestellten Präparaten die an Hrn. Siemens gesandte Selenzelle die einzige war, in welcher das Licht eine electromotorische Kraft erregte. Um so mehr veranlasste mich die Mittheilung des Hrn. Siemens, meine früheren Versuche über das Selen wieder aufzunehmen, deren Ziel sein sollte, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen das Selen, um mich kurz auszudrücken, in der photoelectromotorischen Modification erhalten werden könnte, und das bisher vereinzelt und zufällig beobachtete Phänomen jederzeit hervorzurufen. Dies ist mir in der That im vorigen Sommer gelungen.[3])

Die Zellen bestanden aus parallelen Drähten von ver-

1) Siemens, Sitzungsber. d. Acad. 12. Febr. 1885. p. 147. Hr. Siemens schrieb die Entdeckung dieses Phänomens irrthümlich Hrn. Fritts zu. Er bemerkt: „Wir haben es hier in der That mit einer ganz neuen physikalischen Erscheinung zu thun, die von grösster wissenschaftlicher Tragweite ist.“ „. . . schon das Vorhandensein einer einzigen Selenplatte mit der beschriebenen Eigenschaft ist eine Thatsache von grösster wissenschaftlicher Bedeutung, da uns hier zum ersten mal die directe Umwandlung der Energie des Lichtes in electrische Energie entgegentritt.“ Auf meine Veranlassung hatte jedoch Hr. Siemens die Freundlichkeit, den Sachverhalt in der Sitzung d. Acad. vom 7. Mai (p. 417) richtigzustellen. Ich erlaube mir noch, darauf hinzuweisen, dass ich in meiner oben citirten Abhandlung (p. 565) als eine der möglichen Auffassungen dieser Erscheinung „eine directe Umsetzung der Energie des Lichtäthers in electrische Energie“ bezeichnete.

2) Fritts, Sill. Journ. (3) **26**. p. 465. 1883.

3) S. Tagebl. d. 59. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte in Berlin vom 18. bis 24. Sept. 1886. p. 124.

schiedener Substanz, welche um einen schmalen Streifen eines im Handel vorkommenden, zum Schleifen benutzten Steines gewunden waren, und in deren Zwischenräume auf einer Seite des Streifens Selen eingeschmolzen wurde. Je ein Ende eines Drahtes war isolirt auf dem Steine befestigt, die beiden anderen endeten in Klemmschrauben. Das Selen haftet auf dem Steine ausserordentlich gut. Der Flächenraum des wirksamen Theiles dieser Zellen beträgt 6,3 bis 9,6 qcm. Die erste Drahtcombination, welche ich anwandte, war Kupfer und Zink, und das erste dieser Präparate, an welchem die electromotorische Lichtwirkung wahrgenommen wurde, war so gewonnen worden, dass das Selen unmittelbar nach dem Aufschmelzen krystallisirte, ohne dass dasselbe einem besonderen Wärmeprocesse unterworfen wurde. Mehrere electromotorisch wirksame Präparate wurden erhalten, indem sie rasch bis zu einer dem Schmelzpunkte des Selens nahen Temperatur erhitzt und dann in kurzer Zeit abgekühlt wurden. Allein hin und wieder gelang es nicht, auf diese Weise die photoelectromotorische Modification des Selens darzustellen, woraus hervorzugehen scheint, dass hierbei schon geringe Differenzen der Temperatur und der Dauer der Wärmewirkung eine wesentliche Rolle spielen. Sicherer führt das Verfahren zum Ziele, das Selen auf 190—195° zu erhitzen, es etwa eine halbe Stunde auf dieser Temperatur zu erhalten und dann allmählich abzukühlen, sodass der ganze Process etwa $1^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. Geht das Selen aus dieser Procedur nicht in der erwünschten Modification hervor, so führt eine ein- oder mehrmalige Wiederholung sicher zum Ziele.

Verbindet man also eine solche Zelle mit einem Galvanometer und lässt Licht auf erstere fallen, so erfährt das Galvanometer eine dauernde Ablenkung, so lange die Lichtwirkung dauert; hört diese auf, so kehrt auch der Galvanometerspiegel sofort in seine Ruhelage zurück.

Im allgemeinen haben die Zellen, in welchen das Licht eine electromotorische Kraft erregt, einen verhältnissmässig grossen specifischen Widerstand. Diese Beziehung des Widerstandes zur electromotorischen Erregbarkeit zeigte sich

besonders schlagend an einer aus Kupfer- und Zinkdrähten bestehenden Zelle. Dieselbe hatte, nachdem sie Anfang August vorigen Jahres auf die oben beschriebene Weise hergestellt war, einen Widerstand von 2850 S.-E. und reagirte in keiner Weise auf die Einwirkung des Lichtes. Der Widerstand sank später und betrug am 9. September nur 75 S.-E. Als die Zelle darauf abermals einige Zeit auf circa 190° erwärmt worden war, betrug der Widerstand 23252 S.-E., und damit war sie auch lichtempfindlich geworden, und das Sonnenlicht rief eine electromotorische Kraft in ihr hervor

Ausser der Drahtcombination Kupfer-Zink habe ich auch Kupfer-Messing, Zink-Messing, Kupfer-Platin angewandt. Bei allen diesen Zellen ist die Richtung des Stromes, den das Licht hervorruft, dieselbe wie in den gewöhnlichen galvanischen Elementen, also beispielsweise vom Zink durch das Selen zum Kupfer. Die electromotorische Kraft ist in dieser Combination am grössten. Die meisten der genannten Zellen erfordern eine intensive Lichtquelle, Sonnenlicht, Magnesium- oder Kalklicht zur Hervorrufung einer electromotorischen Kraft, und nur in wenigen Fällen reichte hierzu bei der Kupfer-Zinkcombination die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners aus, während die nichtleuchtende Flamme desselben keine Wirkung ausübte.

Aber nicht blos in Zellen, deren Electroden aus Drähten verschiedener Substanz, sondern auch in solchen, welche aus gleichen Drähten, Zink, Messing, Kupfer, gebildet sind, ruft das Licht eine electromotorische Kraft hervor, jedoch ist sie bei diesen geringer, als bei jenen.

Bei mehreren dieser Zellen hat sich die photoelectromotorische Erregbarkeit mit der Zeit verringert oder gänzlich verloren. Hiermit ist stets gleichzeitig eine erhebliche Abnahme des Widerstandes zu constatiren, und darin bekundet sich wiederum die oben erwähnte Beziehung jener Erregbarkeit zum Widerstande, welche ich bereits 1881 an der ersten Selenzelle, an welcher ich die electromotorische Lichtwirkung wahrnahm, beobachtet habe. Eine Mitte Februar vorigen Jahres hergestellte, aus Kupfer-Zinkdrähten bestehende Zelle hatte einen Widerstand von circa 60000 S.-E. und war

Mitte Mai unverändert. Am 24. Mai war der Widerstand derselben, welche wie alle übrigen Selenzellen, wenn sie nicht benutzt wurden, stets im Dunkeln aufbewahrt wurde, auf 1645 S.-E. gesunken. Seitdem sank er immer mehr und betrug am 8. September nur noch 54 S.-E. Hiermit hatte die Zelle ihre Lichtempfindlichkeit nahezu eingebüsst, und die electromotorische Kraft, zu deren Hervorrufung früher die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners genügt hatte, trat jetzt nur unter Einwirkung des Sonnenlichtes auf. Aehnliche Veränderungen zeigten andere Zellen. Eine Kupfer-Messingzelle, welche am 22. Juli einen Widerstand von circa 20000 S.-E. hatte, zeigte am 9. September einen Widerstand von 884 S.-E., ja der Widerstand einer Zelle, deren Electroden aus Messingdrähten bestanden, war von circa 100000 S.-E. in der Zeit vom 22. Juli bis 10. September auf 167 S.-E. gesunken.

Diese Thatsachen scheinen sehr zu Gunsten der Hypothese des Hrn. Siemens zu sprechen, wonach es eine „metallische" Modification des Selens gebe.[1]) Man könnte sich hiernach vorstellen, dass der Uebergang des amorphen Selens in den „metallischen" Zustand durch die krystallinische Modification vermittelt werde, dass eine gewisse Temperatur, welcher das Selen unterworfen wird, einen derartig labilen Zustand desselben hervorbringe, dass es der metallischen Modification sich zu nähern strebt. Ich meine, die hohe Leitungsfähigkeit, welche das auf die hier beschriebene Weise hergestellte Selen allmählich annimmt, mit welcher zugleich der Verlust der Lichtempfindlichkeit verknüpft ist, begünstigen die Hypothese von der Existenz einer metallischen Modification des Selens. Dieses hypothetische metallische Selen kann jedoch bei höherer Temperatur nicht bestehen, und dementsprechend gelingt es auch, dem Selen die verlorene Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit durch Erwärmung wiederzugeben und dasselbe in die photoelectromotorische Modification wiederum zurückzuverwandeln. Hierdurch erlangt das Selen zugleich nahezu seinen ursprünglichen Widerstand wieder. Die allmähliche Abnahme des Widerstandes mit der

1) Siemens, Berl. Monatsber. 1877. p. 320.

Zeit habe ich durchgehends bei allen meinen Präparaten beobachtet, nur geht sie bei den einen rascher vor sich, als bei den anderen.

Alle diese Selenzellen zeigen aber noch eine andere merkwürdige Eigenschaft. Lässt man während des Durchganges eines Stromes einen Augenblick Lichtstrahlen auf das Selen fallen, wodurch der Ausschlag des in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers ein anderer wird, so kehrt dasselbe nach Abblendung des Lichtes nicht sofort in die Nulllage zurück, sondern nähert sich ihr nur bis zu einer gewissen Grenze, um sie erst allmählich wieder einzunehmen. Gewöhnlich wurden die Versuche so angestellt, dass der Widerstand des Selens in der Wheatstone'schen Drahtcombination ausgeglichen war, sodass durch das in der Brücke befindliche Galvanometer nur dann ein Strom ging, wenn der Widerstand des Selens durch die Lichtwirkung sich änderte.

Dass dieses Phänomen keine Wärmewirkung, sondern ausschliesslich eine Lichtwirkung ist, also eine Wirkung von Strahlen derjenigen Wellenlängen, welche das menschliche Auge afficiren, lässt sich auf mannigfache Weise darthun. Zunächst betone ich, dass zur Hervorbringung dieser Erscheinung eine momentane Belichtung genügt, und dass sie mit gleicher Schärfe auftritt, wenn ein die dunklen Wärmestrahlen absorbirendes Medium, eine Alaunlösung von 18 mm Dicke, welche sich in einem parallelepipedischen Gefässe von 10 mm Wanddicke befand, zwischen die Lichtquelle und das Selen eingeschaltet wird. Hat man ferner die Ablenkung des Galvanometers durch die Wirkung der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners hervorgebracht, so lässt sich der Galvanometerspiegel durch die Einwirkung der nichtleuchtenden Flamme in seiner allmählichen Rückkehr zur Ruhelage nicht stören.

Um jede Möglichkeit einer Temperaturänderung auszuschliessen, habe ich auch folgende Versuchsanordnung getroffen. Die Selenzelle befand sich in einem Glasrohre, aus welchem die Zuleitungsdrähte hervorragten, und dieses war von einem Kühlrohre umgeben, durch welches Leitungswasser

strömte. Das Phänomen trat auch in diesem Falle in unveränderter Weise auf. Endlich braucht man zur Hervorrufung desselben keine künstliche Lichtquelle anzuwenden, sondern es wird natürlich dasselbe erreicht, wenn das Selen aus dem Dunkeln an das Tageslicht gebracht und diesem wieder entzogen wird. Um diesen Versuch bequem anstellen zu können, befand sich die Selenzelle in einem Kästchen mit Klappdeckel, durch dessen Hebung und Senkung der Lichtwechsel rasch bewerkstelligt werden konnte.

Nach Analogie mit einem anderen bekannten physikalischen Vorgange gestatte ich mir, dieses Phänomen als eine Nachwirkung des Lichtes zu bezeichnen. Wir müssen uns naturgemäss vorstellen, dass das Licht irgend eine moleculare Aenderung im Selen hervorruft; die erwähnte Erscheinung zeigt dann, dass nach Aufhören der Lichtwirkung die Molecüle nicht sofort ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage wieder einnehmen, sondern hierzu einiger Zeit bedürfen. Jene Analogie gilt auch insofern, als die „Nachwirkung des Lichtes" in Abhängigkeit steht von der Intensität und insbesondere von der Dauer der Lichtwirkung. So z. B. war bei ganz kurzdauernder Belichtung durch die leuchtende Flamme eines Bunsenbrennes mit Zwischenschaltung einer Alaunlösung der Nullpunkt im Dunkeln nach 13′ erreicht; als die Belichtung eine halbe Minute dauerte, wobei der Spiegel des Galvanometers noch um vier Scalentheile über den ursprünglichen Ausschlag hinausgegangen war, erst in 19 Minuten.

Als dieselbe Zelle dem mässigen Tageslicht einen Moment ausgesetzt war, war der Spiegel nach 13 Minuten in die Nullage zurückgekehrt. Als die Belichtung durch helleres Tageslicht sechs Minuten gedauert hatte, war der Nullpunkt auch nach zwei Stunden noch nicht erreicht. Der Galvanometerspiegel war während der Belichtung um 18 Scalentheile über den ursprünglichen Ausschlag hinausgegangen.

Um zu prüfen, ob der Strom auf den Verlauf der Erscheinung einen Einfluss ausübt, wurde einerseits der Strom während des ganzen Ganges des Galvanometerspiegels durch die Selenzelle hindurchgeleitet, andererseits nur so lange, als nothwendig war, um den Stand des Spiegels zu beobachten,

oder abwechselnd kürzere oder längere Zeit geschlossen gehalten und wieder unterbrochen. Es ergab sich, dass der Strom auf den Verlauf der Erscheinung ohne Einfluss ist.

Eine gesetzmässige Beziehung zwischen der Dauer der Belichtung und der Nachwirkung habe ich nicht auffinden können, aber ausserordentlich zahlreiche Beobachtungen über dieses merkwürdige Phänomen geben mir Grund zu der Annahme, dass es für die Dauer der Belichtung eine Grenze gibt, jenseits welcher hierdurch eine dauernde Verbesserung der Leitungsfähigkeit bewirkt wird. Mit Sicherheit lässt sich dies nicht constatiren, weil, wie erwähnt, dieser Erfolg mit der Zeit auch von selbst eintritt.

Dieses als Nachwirkung des Lichtes bezeichnete Phänomen ist jedoch nicht auf die Selenzellen beschränkt, welche nach der oben beschriebenen Methode dargestellt werden, sondern ich habe es auch an anderen Präparaten beobachtet, welche bei verschiedenen anderen Temperaturen in die krystallinische Modification übergeführt wurden.

Schliesslich habe ich noch auf zwei Punkte hinzuweisen. Es ist bekannt, dass der Widerstand des Selens sich scheinbar mit der Stromstärke ändert. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist fast durchgängig nur ein Daniell angewandt worden. Es ist ferner bekannt, dass der Widerstand verschieden erscheint, je nach der Richtung des Stromes. Dies ist besonders auffallend bei der mehrfach erwähnten Zelle, deren Electroden aus Kupfer- und Zinkdrähten bestehen, deren Widerstand bei Eintritt des Stromes durch den Kupferpol 26025 S.-E. betrug, dagegen unter denselben äusseren Umständen bei Eintritt durch den Zinkpol 67527 S.-E. Das Phänomen der Nachwirkung verläuft unabhängig von der Richtung des Stromes, was nach Vorstehendem allerdings selbstverständlich ist.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ.

IX. *Ueber die Electrisirung der Gase durch glühende Körper;* *von Julius Elster und Hans Geitel.*

(Hierzu Taf. I Fig. 5—8.)

§ 1. Einleitung.

In einer früher[1]) in diesen Annalen veröffentlichten Mittheilung haben wir nachgewiesen, dass jeder glühende Körper die Eigenschaft hat, in seine Nähe gebrachte Leiter positiv zu electrisiren, während er selbst eine gleich grosse negative Ladung annimmt. Gegen diese Versuche sind von G. Wiedemann in seinem geschätzten Lehrbuche der Electricität[2]) Bedenken erhoben worden, derart, dass die von uns beobachtete Erscheinung vielleicht durch den in der Luft schwebenden Staub verursacht worden sei. Der gleiche Einwand ist vor kurzem auch von Sohncke[3]) gemacht worden.

Wir sind der Ansicht, dass diese Electrisirung der Luft seitens glühender Körper bei einer Reihe von Erscheinungen übersehen worden ist, so z. B. bei den Versuchen von Nahrwold.[4]) Letzterer electrisirte mittelst eines weissglühenden Platindrahtes, dem eine bestimmte positive oder negative Ladung ertheilt wurde, ein in einem geschlossenen Raume befindliches Luftquantum. Hätte Nahrwold den glühenden Draht nicht electrisirt, so würde er besonders bei Anwendung eines niederen Glühzustandes bemerkt haben, dass die in dem Behälter vorhandene Luft durch den glühenden Draht allein schon positiv electrisch geworden wäre. Die von uns constatirte Electricitätserregung zeigt sich bei seinen Versuchen darin, dass das Maximum der Ladung bei positiver Electrisirung schneller erreicht wird.

Wenn sich ferner nachweisen lässt, dass ähnliche Verhältnisse auch in luftverdünnten Räumen stattfinden, dass

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **19.** p. 588. 1883 u. Wiedemann, Electricität **4.** 1. p. 866 ff. 1885.

2) G. Wiedemann, l. c. p. 868.

3) Sohncke, Wied. Ann. **28.** p. 559. 1886.

4) Nahrwold, Wied. Ann. **5.** p. 460 ff. 1878.

also den Gasen die gleiche Eigenschaft auch bei sehr geringem Drucke zukommt, so liegt es nahe, diese Erscheinung auch mit dem an der Kathode auftretenden Uebergangswiderstand in Verbindung zu bringen.[1]) Auch das scheinbare unipolare Leitungsvermögen erhitzter Gase haben wir auf das Verhalten glühender Körper zurückgeführt.[2]) Dabei befanden wir uns im allgemeinen in Uebereinstimmung mit Herwig.[3]) Die hinsichtlich dieses Punktes von uns gegebene Erklärung würde hinfällig sein, falls die von uns früher angestellten Versuche fehlerhaft gewesen wären.

Man darf nach Vorstehendem wohl die Frage, ob glühende Körper die von uns beobachtete Eigenschaft wirklich besitzen, als eine fundamentale bezeichnen.

Die oben erwähnten Einwände, sowie die hier dargelegten Erwägungen veranlassten uns, unsere Versuche von neuem aufzunehmen. Die Resultate dieser Untersuchung dürften von gewissem Interesse sein, da wir nicht nur unsere früheren Erfahrungen bestätigt fanden, sondern auch zu einigen neuen geführt wurden, die sehr auffälliger Natur sind.

Wir möchten nicht unterlassen, zu betonen, dass bei unseren früheren Versuchen Gase angewandt wurden, die durch Trocknen über Chlorcalcium und mittelst Baumwollenfilter nach Möglichkeit gereinigt waren. Die Haltbarkeit der oben angeführten Einwürfe erschien uns daher von vornherein sehr unwahrscheinlich.

§ 2. Apparat und Methode.

Als Electricität erregender Körper diente uns früher eine glühende Platinkugel, in deren Innerem ein Gemisch von Luft und Benzindampf durch Platinschwamm zur Verbrennung gebracht wurde (Paquelin'scher Brenner). Indessen mussten wir von dieser Methode abgehen. Die Verwendung des Apparates ist bei diesen Versuchen nämlich schon deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil er sich in einem allseitig geschlossenen Raume befinden und die Ver-

1) Vgl. hierüber Lehmann, Wied. Ann. **22.** p. 334. 1884.
2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **26.** p. 1. 1885.
3) Herwig, Wied. Ann. **1.** p. 517. 1877.

brennung des Benzins durch Erhitzen der Kugel eingeleitet werden muss. Hierzu kann nun zwar ein kräftiger galvanischer Strom dienen, doch war dies immerhin nicht sicher genug zu erreichen, und zugleich wird durch die von der glühenden Kugel abgegebene Wärme der umschliessende Kasten, sowie vor allem der Stiel des Paquelin'schen Brenners selbst so stark erhitzt, dass ohne Frage Staubpartikelchen von dem letzteren somit von den Wänden des ersteren losgerissen werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate, (die übrigens mit unseren früheren übereinstimmten) schienen uns daher nicht einwurfsfrei.

Wir verwandten daher einen Platindraht, der durch eine galvanische Batterie ins Glühen versetzt wurde. Hierbei ist natürlich die Electrisirung der Luft durch die auf dem Drahte befindliche electrische Spannung in Abrechnung zu bringen. Obwohl wir bereits in unserer ersten Arbeit über denselben Gegenstand[1]) die gleiche Methode verwandten, müssen wir doch an dieser Stelle, um ihre Brauchbarkeit zum qualitativen Nachweis electrischer Erregung eines Gases durch einen glühenden Draht nachzuweisen, noch einmal darauf zurückkommen (Fig. 5).

Es seien AA' und BB' zwei dicke Kupferdrähte, die mit der Batterie in Verbindung stehen, und zwar AA' mit dem positiven, BB' mit dem negativen Pol; zwischen A und B sei der Platindraht AB (ca. 0,3 mm stark) ausgespannt. Wird A zur Erde abgeleitet, so ist der Draht AB seiner ganzen Länge nach negativ, wird B abgeleitet, seiner ganzen Länge nach positiv electrisch. Bringt man nun den wohlisolirten, mit dem Thomson'schen Quadrantelectrometer in Verbindung stehenden Draht CC' genau in der Mitte, ca. 1 mm[2]) über AB an, so würde, wenn man die Spannung an den Punkten A und B, während der Draht glüht, und B oder A abgeleitet sind, mit $2x$ bezeichnet, eine Ladung im Betrage von $\pm x$, vermöge der Leitungsfähigkeit der erhitz-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 16. p. 209. 1882.

2) In der Figur ist der Uebersichtlichkeit wegen die Entfernung grösser gezeichnet. Das Gleiche gilt auch für Fig. 6 und 7.

ten Luft übergehen müssen. Zu dieser Ladung addirt sich nun algebraisch noch die durch das Glühen an sich hervorgebrachte Ladung der Luft, sodass also diese electromotorische Kraft sich aus den Gleichungen $e + x = s_1$ und $e - x = s_2$ berechnen lässt, wo s_1 und s_2 die Ablenkungen am Electrometer bezeichnen, die man erhält, jenachdem A oder B zur Erde abgeleitet ist, was durch eine geeignete Wippe vom Platze des Beobachters aus leicht bewirkt werden kann. Die Verwendbarkeit dieser Methode lässt sich dadurch controliren, dass sich die Spannung im Punkte A oder B, während der Draht glüht, also $2x$, direct durch electrometrische Messung bestimmen lässt. Vergleicht man das aus obigen Gleichungen berechnete x mit dem durch directe Beobachtung gefundenen x', so zeigt sich in der That sehr nahe Uebereinstimmung. Als z. B. ein feiner Platindraht durch ein Element ins Glühen versetzt wurde, ergaben sich folgende Werthe:

Tabelle I.

Datum	$e+x$	$e-x$	e	x	x'	D	E für $D=100$	Bemerkungen
3. Oct.	+ 82	+14	+48	34	31	54	86	Ein sehr dünner Platindraht war durch 1 Element zur Gelbgluht erhitzt.
	+ 84	+ 6	+45	39	37	„		
4. „	+126	+36	+81	45	41	52	161	
	+128	+42	+85	43	42	„		
30. Nov.	+114	+48	+81	33	30	58	140	
	+117	+47	+82	35	34	„		
17. „	+ 66	+ 8	+37	29	31	43	85	Platindraht ca. 0,3 mm stark. 2 Elemente.
	+ 64	+ 8	+36	28	32	„		

Es sei bemerkt, dass bei diesen Versuchen sämmtliche Drähte sich in geschlossenen Räumen befanden.

Wie man sieht, ergeben sich für die electrische Ladung e der Luft in jedem Falle beträchtliche positive Werthe. Man könnte vielleicht gegen diese Methode den Einwand erheben, dass die beobachteten Werthe von e auf die sogenannte unipolare Leitungsfähigkeit erhitzter Luft zurückzuführen seien, derzufolge die Luft der positiven Electricität leichteren Durchgang gewähre vom glühenden Drahte aus, als der negativen. Wir sehen hier davon ab, dass jene

Eigenschaft der Gase, für sich allein betrachtet, völlig räthselhaft ist, dass sie vielmehr erst, wenn man die Electrisirung der Gase an glühenden Körpern hinzuzieht, verständlich wird[1]), sondern machen hier nur darauf aufmerksam, dass, wie z. B. der Versuch vom 30. Nov. deutlich zeigt — und wie wir häufig beobachtet haben — $e > 2x'$, also selbst grösser als die freie Spannung am nicht abgeleiteten Pole werden kann. Ein unipolares Ueberfliessen der positiven Electricität durch die heisse Luftschicht kann also die Ursache der beobachteten electrischen Erregung nicht sein, da eine Strömung dem electrischen Potentialgefälle entgegen ausgeschlossen ist. Dasselbe zeigt auch der Umstand, dass, wenn auch der Draht AB seiner ganzen Länge nach negativ electrisch ist, sich doch für $e - x$ ein positiver Werth ergibt. Durch die hier mitgetheilten Messungen glauben wir die Verwendbarkeit der von uns gebrauchten Methode nachgewiesen zu haben.

§ 3. Einfluss des in der Luft schwebenden Staubes.

Es handelte sich für uns zunächst darum, die in Fig. 5 angegebene Anordnung in einem möglichst entstaubten Raume anzubringen. Wir führten daher den Draht AB in einen geschlossenen, mit einer Glaswand versehenen Zinkkasten ein und benutzten als Electrode in der erhitzten Luft einen mit destillirtem Wasser gefüllten und durch eine Glasröhre isolirten Platintiegel, der mit dem einen Quadrantenpaare des Electrometers in leitende Verbindung gebracht war. Der Boden des Kastens war mit Glycerin bedeckt, die Luft durch Chlorcalcium getrocknet und durch ein ca. 1 m langes Glasrohr, das mit Glycerin-Watte gefüllt war, eingeleitet. Die Wände des Apparates mit Glycerin zu überziehen, hielten wir nicht für rathsam, einmal um die durch die Erhitzung leicht eintretende Zersetzung des Glycerins zu vermeiden, und zweitens, um die Isolationsfähigkeit der in den Kasten eingeführten Electroden nicht zu zerstören. Die Anordnung der Versuche war mithin der früher von uns angewandten ganz analog, nur haben wir die

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **26**. p. 1. 1885.

Kugel K[1]) des Paquelin'schen Brenners durch den glühenden Platindraht ersetzt.

Nachdem der Apparat am Morgen des 12. Nov. mit getrockneter filtrirter Luft gefüllt war, ergaben sich, als der Platindraht nachmittags durch zwei Elemente zur Rothgluht erhitzt wurde, folgende Werthe:

Tabelle II.

$e+x$	$e-x$	e	D	E für $D=100$	Bemerkungen
+97	+23	+60	63	Mittelwerth +99,6	Platindraht durch 2 Elemente zu heller Rothgluht erhitzt.
+97	+32	+64	—		
+97	+33	+65	—		
+90	+34	+62	—		

Der Apparat blieb alsdann verschlossen und unberührt stehen. Die nothwendigen Drahtverbindungen zur Batterie waren so angebracht, dass der Strom ohne jede Erschütterung des Apparates mittelst Quecksilbernäpfchen eingeleitet werden konnte. An den folgenden Tagen ergab sich:

Tabelle III.

Datum	$e+x$	$e-x$	e	D	E für $D=100$	Bemerkungen
13. Nov.	+130	+50	+90	88	+102	Verwandt wurde Platindraht von 0,3 mm Dicke, der durch 2 Elem. zur Gelbgluht erhitzt wurde.
	+112	+48	+80	—	+ 91	
14. „	+109	+22	+65	75	+ 75	
	+106	+24	+65	—		
	+110	+26	+68	—		
17. „	+ 74	+10	+42	43	+ 98	
18. „	+132	+28	+75	86	+ 87	

Diese Versuche wurden unter genau den gleichen Bedingungen wie am 12. Nov. angestellt. Es ergab sich stets eine electromotorische Kraft, welche der eines Daniell nahe kam. (Auch die in Tab. I angegebenen Werthe für e wurden in einem allseitig geschlossenen Raume, der möglichst entstäubte Luft enthielt, gewonnen).

Es fielen uns jedoch hierbei zwei Umstände auf, nämlich erstens, dass die Werthe für e im Laufe der Zeit kleiner

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. Taf. IX Fig. 2 1883 oder Wiedemann, Electricität. 4. 1. p. 867. 1885.

wurden, und zweitens, dass eine Steigerung der electromotorischen Kraft nur eintrat bis zur Gelbgluht. Bei hellerem Glühen des Drahtes nahm e ab und sank bei Weissgluht auf ca. $^1/_3$ Daniell. So ergab sich z. B.:

	e	D	E
bei Rothgluht:	+69	86	+80
„ Gelbgluht:	+75	—	+87
„ Weissgluht:	+32	—	+37

Die letztere Erscheinung ist schon früher[1]) von uns beobachtet worden; die erstere glaubten wir einem electromotorisch wirkenden Anflug zuschreiben zu müssen, welcher den als Luftelectrode dienenden Platintiegel bedeckte. Es liegt auf der Hand, dass für derartige subtile Versuche eine so grosse Platinfläche, wie der Boden des Tiegels, nur schwer von allen electrolytisch wirkenden Schichten zu befreien ist. Wie sehr störend Spuren von Verunreinigungen der Electroden wirken können, haben wir früher schon nachgewiesen.[2])

Wir construirten deshalb einen zweiten Apparat, der in Fig. 6 dargestellt ist, bei welchem wir die Einrichtung getroffen hatten, dass als Luftelectrode ein Platindraht diente, der durch Ausglühen mittelst des galvanischen Stromes gereinigt werden konnte. Ein Glascylinder von 25 cm Höhe und ca. 5 cm Weite war durch zwei Messingkappen K und K' luftdicht verschlossen, durch welche vier Electroden AA', BB', CC', DD' voneinander isolirt durchgeführt werden konnten. Zwischen A und B einerseits und C und D andererseits waren vermittelst der Schräubchen SS' Platindrähte ausgespannt, von denen der untere als glühender, electromotorisch wirkender Körper, der obere als Electrode diente. Die Drahtenden C' und D' waren für gewöhnlich miteinander verbunden und communicirten mit demselben Quadrantenpaar des Electrometers. Das Gewinde Z diente dazu, den ganzen Apparat auf eine Luftpumpe aufzuschrauben, mit welcher eine Verdünnung bis zu ca. 12 mm Druck zu erreichen war. Um die Spannung der Luft im Apparat

1) Vgl. hierüber auch J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **16.** p. 212. 1882.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **19.** p. 604. 1883.

controliren zu können, war ein kleines Manometer M auf den Boden der Kapsel K aufgekittet. Die Drahtenden A' und B' tauchten in Quecksilbernäpfchen, die mit den Polen einer aus zwei oder drei grossen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie verbunden waren.

Zunächst zeigte sich unsere Vermuthung hinsichtlich eventueller Verunreinigungen des Drahtes CD bestätigt. Wenn man nämlich, nachdem der Apparat zusammengesetzt worden ist, ohne den Draht CD durch Glühen zu reinigen, den Draht AB in helle Gluht vermittelst des Stromes versetzt, so sind häufig die beobachteten Ablenkungen für $e+x$ und $e-x$ namentlich bei Weissgluht fast gleich gross, e also fast Null. So ergab sich z. B. bei Anwendung von 3 Elementen und evacuirtem Apparat:

$$e + x = +69 \qquad e - x = -51, \text{ also } e = +9$$
$$e + x = +78 \qquad e - x = -53, \text{ also } e = +12$$

Nach dem letzten Versuche wurde die Luftelectrode durch Ausglühen gereinigt; jetzt ergab sich:

$$e + x = +116 \qquad e - x = -7, \text{ also } e = +54{,}5,$$

mithin eine Steigerung der electromotorischen Kraft um circa das Fünfache.

Die Verunreinigungen rühren vielleicht daher, dass der glühende Draht die Spuren von Fettdämpfen, die nicht zu vermeiden sind, zersetzt und so die Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes CD ändert, indem ein Theil der Zersetzungsproducte sich darauf niederschlägt.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe Beobachtungen angeführt, die deutlich zeigen, dass auch in möglichst entstäubter, bis auf 15 mm Quecksilberdruck verdünnter Luft für e immer positive Werthe sich ergeben, und dass das Maximum der Electrisirung der Luft bei Gelbgluht stattfindet.

Ferner beachte man, dass die im luftverdünnten Raume und in Luft gewöhnlicher Dichte angestellten Versuche nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, da beim Einlassen der Luft die Temperatur des Drahtes sofort um ein Beträchtliches sinkt.

Tabelle IV.

Datum	$e+x$	$e-x$	e	D	E für $D=100$	Bemerkungen
9. Dec.	+161	+30	+95	56	+170	Gelbglühender Draht in filtrirter Luft; 3 Elemente.
	+145	+27	+86	—		
	+145	+32	+89	—	+161	Helle Gelbgluht im Vacuum — 3 Elemente
	+156	+36	+96	—		
	+126	+17	+72	—	+128	Filtrirte Luft eingelassen.
10. „	+106	+ 4	+51	55	+ 93	Gelbglühender Draht in Luft; 2 Elemente.
	+117	+ 4	+57	—	+104	
	+104	− 5	+49	—	+ 89	Fortgesetzt evacuirt. Gelbgluht.
	+116	+ 7	+61	—	+111	
	+114	+ 5	+60	—	+111	
	+100	+ 3	+52	—	+ 95	Filtrirte Luft eingelassen.
11. „	+ 95	−33	+31	—	+ 56	Weissgluht im Vacuum. 3 El.
	+ 96	−43	+27	—	+ 49	
	+101	−28	+37	—	+ 67	Filtrirte Luft eingelassen; Weissgluht. 3 Elemente.

Auch hier ist ohne Frage sehr auffallend, dass bei Weissgluht für e so sehr viel kleinere Werthe gefunden werden. Bei obigen Versuchen betrug die Entfernung zwischen den beiden Drähten weniger als 1 mm. Bei weiterer Entfernung ergeben sich auch bei Weissgluht grössere Werthe. Als z. B. die Entfernung ca. 4 mm betrug, fand sich bei Weissgluht:

$e+x$	$e-x$	e	D	E
+111	−28	+41	38	+71
+110	−29	+40	—	+71

und nachdem durch Einlassen von Luft in den Apparat die Gluht auf sehr helle Gelbgluht gesunken war:

$$e+x=142 \qquad e-x=-15 \qquad e=+63 \qquad E=+109.$$

Analoge Versuche haben wir auch in einer innen ganz mit Glycerin bestrichenen Glasröhre ausgeführt. Die Anordnung der Drähte war ganz ähnlich der in Fig. 6 dargestellten, nur konnte CD nicht durch den Strom ausgeglüht, sondern musste vor dem Einsetzen in den Apparat in einer Alkoholflamme gereinigt werden.

Als diese Röhre z. B. mit filtrirter Luft gefüllt wurde, ergab sich:

$$e=+58 \qquad D=57 \qquad E=+102.$$

Wurde unmittelbar darauf die filtrirte Luft durch Zimmerluft ersetzt, so fand sich:

$$e = +58 \qquad D = 57 \qquad E = +102,$$

also genau derselbe Werth.

Nachdem die Luftelectrode neu eingestellt, ergab sich:

$$e = +49 \qquad D = 57 \qquad E = +86,$$

und nachdem der Apparat 24 Stunden unberührt stehen geblieben:

$$e = +50 \qquad D = 57 \qquad E = +88.$$

Bei allen diesen Versuchen befand sich der Draht in Gelbgluht.

Aus den bislang mitgetheilten Zahlen dürfte mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgehen, dass etwa mit der Luft in den Zinkkasten eingeführter Staub die Ursache der von uns aufgefundenen electrischen Erregung nicht sein kann. Führt man in die Apparate künstlich Staub ein, so erhält man sehr schwankende Resultate. In solchen Räumen überzieht sich nämlich die Luftelectrode mit Anflügen, die in der verschiedensten Weise electromotorisch wirken können. Ausserdem ist es unmöglich, stark staubige Luft ohne eine Electrisirung der Staubpartikelchen durch Reibung an den Wänden der Zuleitungsröhren einzuleiten. Eine einwurfsfreie Entscheidung der vorliegenden Frage, ob der in der Luft schwebende Staub electromotorisch wirkt, scheint uns auf dem letzteren Wege nicht möglich zu sein.

Nach Giese[1]) soll sich die Luft in einem innen mit Glycerin bestrichenen, auf 100° erwärmten Kasten nicht electrisiren. Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, dass Giese nicht einen glühenden Körper, sondern nur eine auf 100° erhitzte Kupferspirale anwandte. Auch wir fanden, dass eine Electrisirung der Gase nur an glühenden Körpern eintritt.

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 534. 1882 und Wiedemann, Electr. 4. 1. p. 864. 1885.

§ 4. Unipolares Verhalten glühender Drähte.

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir das von Guthrie angegebene Verhalten glühender Körper, nämlich einen negativ electrischen Körper leichter zu entladen, als einen positiv electrischen, bestätigt gefunden, und durch die seitens des glühenden Körpers hervorgerufene Electrisirung der Luft, also durch das Auftreten der bislang mit e bezeichneten electromotorischen Kraft erklärt. Wir befanden uns dabei in Uebereinstimmung mit Herwig[2]), der eine ähnliche Ansicht schon früher in Wiedemann's Annalen zum Ausdruck gebracht hatte, allerdings angewandt auf das Innere der Flamme.

Galvanisch glühende Drähte zeigen nun das unipolare Verhalten in ganz auffallender Weise. Theilt man nämlich dem über dem glühenden Drahte angebrachten Draht *CD* (Fig. 6) eine positive Ladung dadurch mit, dass man mit ihm den positiven Pol einer aus 100 Plattenpaaren bestehenden Zamboni'schen Säule momentan in Verbindung bringt, so verschwindet sofort die Scala aus dem Gesichtsfelde des Fernrohres, und zwar wird die Nadel dauernd um einen ganz bedeutenden Winkel abgelenkt. Verbindet man dagegen *CD* momentan mit dem negativen Pol der Säule, so erfährt die Nadel zwar auch eine Ablenkung, kehrt aber sofort in ihre frühere Einstellung zurück. Nach unserer Theorie muss dies unipolare Verhalten um so schärfer hervortreten, je energischer die durch den glühenden Körper bewirkte Electrisirung der umhüllenden Luft ist. Bei der grossen Zahl von Versuchen, in welchen wir dies electrische Verhalten glühender Körper prüften, zeigte sich ganz evident, dass die unipolare Leitung um so ausgeprägter hervortritt, je grösser die für e sich aus den Ablenkungen $e + x$ und $e - x$ ergebenden Werthe waren. Bei den Versuchen vom 9. December, Tab. IV, waren sowohl $e+x$, als auch $e-x$ beide positiv. Hier wurde der Draht *CD* bei stärkerer positiver Ladung fast gar nicht, bei negativer sofort entladen.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **26.** p. 1. 1885.
2) Herwig. Wied. Ann. **1.** p. 517. 1877.

Das Gleiche findet auch noch für die vier ersten Versuche vom 10. December statt, und zwar mag *A* oder *B* zur Erde abgeleitet sein, stets ist das heisse Gas negativ unipolar. In allen den Fällen, in welchen wir einen relativ kleinen Werth für *e* beobachteten, war auch das scheinbare unipolare Leitungsvermögen nur in sehr geringem Maasse vorhanden.

Wir werden im Folgenden noch schlagendere Beweise für die Richtigkeit unserer früher dargelegten Anschauung beizubringen im Stande sein.

§ 5. Verhalten glühender Drähte im Vacuum.

Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerken wir, dass wir uns durchaus nicht dem Glauben hingeben, durch die im § 4 angeführten Vorsichtsmaassregeln sämmtliche feste Partikelchen zwischen dem glühenden und nicht glühenden Drahte entfernt zu haben. Selbst die vollkommenste Filtrirvorrichtung für die angewandten Gase würde keine Bürgschaft dafür bieten, dass dieselben während des Versuches staubfrei bleiben. Es ist ja eine bekannte[1]) Thatsache, dass jeder glühende Körper die Eigenschaft hat, entstäubte Luft wieder mit von seiner Oberfläche abgeschleuderten Staubpartikelchen zu erfüllen. Es ist dies eine specifische Eigenschaft glühender Körper. Es sind mithin, selbst wenn man die Verwendung vollständig entstäubter Gase voraussetzt, immer noch zwei Ursachen vorhanden, welche die Ladung des Drahtes *CD* bewirken können, nämlich einmal die von den glühenden Körpern fortgeschleuderten Partikelchen, und zweitens die Gasmolecüle, welche von dem glühenden zu dem nicht glühenden Drahte fliegen. Zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, dürfte sehr schwer sein.

Um der Lösung der Frage vielleicht näher zu kommen, und wenigstens von gröberen Staubpartikelchen ganz unabhängig zu sein, haben wir das Verhalten glühender Drähte in möglichst evacuirten Räumen untersucht, in Räumen, wie sie Crookes zur Anstellung seiner bekannten Versuche verwandt hat. Man darf wohl annehmen, dass in Medien von

1) Vgl. hierüber: Lodge, Nature. **31.** p. 268. 1885.

so geringer Dichtigkeit ein primäres — dem Glühen vorangehendes — Vorhandensein von Staub ausgeschlossen ist.

Zu diesem Zwecke haben wir den in Fig. 7 dargestellten Apparat von Dr. Rohrbeck in Berlin anfertigen lassen. In einen möglichst evacuirten Glasballon ist ein Platindraht AB eingeschmolzen, dem in circa $^1/_2$ mm Entfernung eine Platinplatte PP' gegenübergestellt ist. Letztere steht mit dem Electrometer in Verbindung, während der Draht AB durch zwei Bunsen'sche Elemente zu heller Gelbgluth erhitzt werden kann. Der Draht MN dient dazu, den Draht AB eventuell in der Mitte zur Erde abzuleiten.

Es ergab sich nun das in hohem Grade überraschende Resultat, dass der glühende Draht ebenso kräftig electromotorisch wirkt, als befände er sich im lufterfüllten Raume. Eine Beobachtungsreihe ist in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle V.

Datum	$e+x$	$e-x$	e	D	E für $D=100$	Glühzustand
16. Dec.	+172	+28	+100	61	+164	Gelbgluht
	+143	+11	+ 77		+109	„
	+140	+12	+ 76		+109	„
	+134	− 4	+ 65		+106	Rothgluht
	+100	+18	+ 59		+ 98	„
17. Dec.	+130	+22	+ 76	61	+124	Gelbgluht
	+142	+22	+ 82		+135	„
	+137	+17	+ 77		+126	„
	+129	+11	+ 70		+115	„

Es ist hierdurch wohl bewiesen, dass die positive Electrisirung einer einem glühenden Körper genäherten Electrode unabhängig ist von etwaigen in dem umgebenden Medium enthaltenen Staubpartikelchen. Zugleich liegt in Anbetracht der geringen Dichtigkeit der Luft in diesem Raume die Annahme nahe, dass im Vacuum die von einem glühenden Körper abgeschleuderten Theilchen die Träger der positiven Electricität sind. Im lufterfüllten Raume werden die Metalltheilchen vornehmlich in der Richtung des aufsteigenden Luftstromes mitgeführt; im Crookes'schen Vacuum muss jedoch ein derartiges Abfliegen electrisirter Theilchen nach allen Richtungen gleichmässig erfolgen. In der That

zeigt das Experiment, dass es hier gleichgültig ist, ob der glühende Draht sich über oder unter der Platte befindet; die sich für e ergebenden Werthe sind nahezu identisch. Im lufterfüllten Raume ladet sich die Luftelectrode verschieden, je nach ihrer Stellung zum glühenden Drahte.[1])

Leitet man den Draht AB durch MN in der Mitte ab, so macht man sich von den auf dem glühenden Drahte befindlichen Spannungen unabhängig und beobachtet e direct, so ergab sich z. B. am 16. December $e = +84$, $E = +138$.

Es sei noch bemerkt, dass schon nach ganz kurzem Glühen die Platinplatte einen starken metallischen Anflug zeigte; ein directer Beweis dafür, dass in der That eine Ueberführung materieller Theilchen von dem glühenden zum nicht glühenden Körper stattgefunden hat. Da wir nicht im Besitze einer Quecksilberluftpumpe sind, so konnten wir die Erscheinung im Vacuum nicht weiter verfolgen. Namentlich würde hier die Verwendung verschiedener Gase von grossem Interesse sein. (Vgl. § 6.)

Nach Guthrie[2]) zeigt der weissglühende Bogen einer Maxim'schen Lampe kein unipolares Verhalten. Der gelbglühende Draht in dem Crookes'schen Vacuum unseres Apparates zeigt das unipolare Verhalten sehr ausgesprochen, ebenso als ob sich derselbe in Luft befände.[3])

Dieser Versuch steht übrigens mit dem von Guthrie angegebenen nicht in directem Widerspruche, da wir den Draht AB nicht bis zur Weissgluht zu erhitzen wagten, um den Apparat nicht zu verderben. Ausserdem verwandte Guthrie einen Kohlenfaden, bei dem ein Abschleudern von Partikelchen vielleicht nicht in dem Maasse, wie bei Platin stattfindet. Ausserdem nimmt auch die scheinbare unipolare Leitungsfähigkeit bei Weissgluht zugleich mit der electrischen Erregung der Luft bedeutend ab, sodass ein

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **16**. p. 211. 1882.

2) Guthrie, Wied. Electr. (4) **1**. p. 865. 1885.

3) Es ist wohl selbstverständlich, dass wir uns mittelst eines Funkeninductors vor und nach jeder Versuchsreihe davon überzeugten, dass keine Luft in den Apparat eingedrungen war.

gänzliches Verschwinden derselben bei dem Guthrie'schen Versuche sehr wohl denkbar ist.

§ 6. Verhalten verschiedener Gase.

Aus unseren früheren[1]) Versuchen, welche das Verhalten verschiedener Gase zum Gegenstande hatten, sowie aus den hier mitgetheilten im Crookes'schen Vacuum könnte man wie oben schon angedeutet, folgern, dass die auftretende electromotorische Kraft überhaupt von der Natur des Gases, in welchem der Körper glüht, unabhängig sei, dass vielleicht die Gastheilchen gar nicht electrisirt werden, sondern nur die abfliegenden, festen Partikelchen des glühenden Metalles. Es scheint uns deshalb von Bedeutung, dass ein Gas in seinem Verhalten von der Luft wesentlich abweicht, nämlich Wasserstoff.

Füllt man den Apparat Fig. 7 mit reinem, filtrirtem und getrocknetem Wasserstoff, so zeigt sich bei schwacher Rothgluht eine geringe positive Ladung des Drahtes CD, die, sobald man den Draht AB stärker glühen lässt, immer mehr schwindet, und bei heller Gelbgluht, die wir erst durch Anwendung von vier grossen Bunsen'schen Elementen erzielen konnten, in die entgegengesetzte Ladung übergeht. Der glühende Draht ist hier also positiv, das Gas negativ electrisch. In folgender Tabelle sind die beobachteten Werthe zusammengestellt.

Tabelle VI.

Datum	$e+x$	$e-x$	e	D	E für $D=100$	Bemerkungen
22. Dec.	+18	−139	−63	60	Mittelwerth −103	Der Platindraht durch 4 grosse Bunsen'sche Elem. zu heller Gelbgluht erhitzt.
	+15	−133	−62	—		
	+19	−138	−60	—		
	+17	−135	−59	—		
	+11	−139	−64	—		

Hierdurch ist erwiesen, dass Wasserstoff im Contact mit fast weissglühendem Platin negativ electrisch wird.

In diesem Verhalten des Wasserstoffs liegt ein Prüf-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **19.** p. 597. 1883.

stein unserer Theorie hinsichtlich der scheinbaren unipolaren Leitung der Gase. Da hier die Gaspartikelchen negativ electrisch sind, so werden sie, falls man den Draht *CD* positiv electrisirt, von diesem angezogen und vernichten so die positive Ladung. Electrisirt man dagegen *CD* negativ, so werden die Gastheilchen von diesem Drahte fortgeblasen, d. h. *CD* bewahrt nahezu seine volle Ladung.

Diese Folgerung aus unserer Theorie haben wir bestätigt gefunden: Wasserstoff in Contact mit glühendem Platin verhält sich seiner unipolaren Leitungsfähigkeit nach gerade entgegengesetzt, wie erhitzte Luft, verhält sich also in dieser Beziehung wie das Innere der Flamme. Jenachdem also die spontane Electrisirung der umhüllenden Gasschicht positiv oder negativ ist, ist das Leitungsvermögen derselben scheinbar negativ oder positiv unipolar.

Nach diesen Versuchen scheint es uns zweifellos zu sein, dass die Natur des Gases die Erscheinung wesentlich mit bedingt.

Früher hatten wir Wasserstoff nicht verwenden können, da sich in den Zinkkasten der glühende Paquelin'sche Brenner von aussen nicht einführen liess, ohne eine Explosion einzuleiten, daher war uns dies eigenthümliche Verhalten des Wasserstoffs entgangen. Ausserdem sind sehr hohe Temperaturen erforderlich; bei unseren Versuchen mit Leuchtgas waren diese auszuschliessen wegen der eintretenden Zersetzung desselben.

Unsere früheren Versuche bei Verwendung von Kohlensäure anstatt Luft haben wir durchaus bestätigt gefunden; wir fanden z. B.:

	$e+x$	$e-x$	e	D	E
bei Luft:	+74	+10	+42	43	+ 95
bei CO_2:	+79	+11	+45	—	+105

Wesentliche Unterschiede treten auch hier nicht hervor. Die geringe Zunahme von 95 auf 105 ist dem helleren Glühen des Drahtes in CO_2 zuzuschreiben.

§ 7. Strömende Gase.

Dass ein Strom filtrirter und getrockneter Luft sich stark positiv electrisirt, wenn er von Seiten eines glühenden

Körpers eine Reibung erfährt, lässt sich sehr sicher durch die in Fig. 8 dargestellte Vorrichtung nachweisen.[1])

Ein dünnes Platinblech wird zu einer Röhre RR' zusammengewickelt und die Mündung so zusammengedrückt, dass eine sehr feine Spalte SS' entsteht. Bringt man dann die Röhre vermittelst eines kräftigen galvanischen Stromes, der durch die Drähte A und B eingeleitet werden kann, in helles Glühen, während man gleichzeitig einen Strom entstäubter Luft die Platinröhre durchfliessen lässt, eingeleitet durch die Glasröhre G, so ladet sich die in einer Entfernung von 2—10 cm aufgestellte Metallplatte QQ' so stark mit positiver Electricität, dass, sobald man sie mit dem Electrometer in Verbindung bringt, die Scala aus dem Gesichtsfeld des Fernrohrs verschwindet. Dabei ist es gleichgültig, ob A oder B zur Erde abgeleitet ist; wenn nur die Spalte SS' lebhaft glüht, so ist die Electrisirung der Luft stets eine positive.

§ 8. Zusammenfassung der Resultate.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Die Erscheinung, dass isolirte Leiter in der Nähe eines glühenden Körpers sich electrisch laden, tritt auch in Gasen auf, die mittelst Filtration durch Glycerinwatte nach Möglichkeit staubfrei gemacht sind.

2) Sie bleibt bestehen bei Verminderung des Druckes bis zu der in Crookes'schen Vacuumröhren herrschenden äussersten Verdünnung der Gase.

3) Die Electrisirung ist positiv für Rothgluht und alle darüber liegenden Temperaturen in den bis jetzt untersuchten Gasen mit Ausnahme von Wasserstoff, der sich bei höherer Temperatur entgegengesetzt verhält.

4) Für Luft und Kohlensäure liegt das Maximum der Electricitätsentwickelung bei heller Gelbgluht.

5) Die einen glühenden Körper umhüllende Gasschicht zeigt ein verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Ableitung

1) Vgl. hier J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 602 ff. 1883.

positiver und negativer Electricität. Es wird immer diejenige Electricität am schnellsten entladen, deren Vorzeichen der durch den Glühprocess im Gase entwickelten entgegengesetzt ist. (Sogenanntes unipolares Leitungsvermögen.)

§ 9. Schlussbemerkungen.

Wir möchten zum Schluss noch darauf aufmerksam machen, dass eine Untersuchung der electrischen Erregung verschiedener Gase durch glühende Körper bei niedrigen Drucken interessante Ergebnisse verspricht, die, wie wir schon in der Einleitung angedeutet, geeignet sein dürften, einiges Licht auf die Erscheinungen zu werfen, welche den Durchgang der Electricität durch stark verdünnte Gase begleiten.

Besonders auf einen Punkt möchten wir hinweisen, der einer näheren Untersuchung werth erscheint. Stellt man einem weissglühenden Platindraht sowohl in Luft als auch im Crookes'schen Vacuum eine blanke Platinplatte gegenüber, so bedeckt sich letztere sehr schnell mit einem die Nobili'schen Farben zeigenden Anfluge. Gleichzeitig findet man, dass die Platte positiv electrisch geworden ist. In Wasserstoff bleibt der Anflug aus, wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten. Es liegt nahe, einen ursächlichen Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen anzunehmen und dieselben mit der Zerstäubung der Kathode in Vacuumröhren in Verbindung zu bringen. Hier geräth der negative Poldraht durch den Entladungsstrom ins Glühen und wird gleichzeitig an seiner Oberfläche zerstäubt; unser Versuch zeigt umgekehrt, dass ein Platindraht, wenn er infolge des Glühprocesses zerstäubt wird, sich negativ ladet. In Wasserstoff tritt die Zerstäubung nicht ein, und die electrische Ladung wechselt ihr Zeichen.

Es wäre von Interesse, das Verhalten des Wasserstoffs bei niederen Drucken zu studiren. Da eine solche Untersuchung Mittel voraussetzt, die uns nicht zu Gebote stehen, so haben wir auf dieselbe verzichten müssen.

Wolfenbüttel, im Januar 1887.

X. *Ueber eine Abänderung des Kohlrausch'schen Sinusinductors; von Emanuel Pfeiffer.*

(Hierzu Taf. I Fig. 9.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit Widerstandsbestimmungen flüssiger Leiter und bediene mich dabei der bekannten Methode von F. Kohlrausch mit Sinusinductor und Electrodynamometer. Während letzteres Instrument in Bezug auf Leichtigkeit der Handhabung vor den sonstigen mir bekannten Apparaten dieser Art nach meiner Ansicht den Vorzug verdient, besitzt der Sinusinductor eine schon von F. Kohlrausch angegebene[1]), namentlich bei starkem Gebrauche sehr lästige Eigenthümlichkeit. Das den Mechanismus treibende Gewicht, welches wenigstens bei den neueren Apparaten bis zu 30 kg gesteigert werden kann, wird von einem Stricke gehalten, welcher vor dem Gebrauche mit Anfang und Ende zusammenzunähen ist. Die Nuthen, in denen der Strick um die Axen der verschiedenen Treib- und Leitrollen sich legt, sind mit vielen radial nach aussen gestellten Metallspitzen versehen, um das Gleiten des Seiles und damit einen unregelmässigen Gang des Werkes zu verhindern. Durch das Eingreifen der Spitzen wird aber der Strick so stark angegriffen, dass bei mässigem Gebrauch in einigen Wochen derselbe zerreisst. Abgesehen von der momentanen Störung, die hierdurch immer eintritt, ist das fortwährende Ersetzen des Strickes und namentlich das Vernähen desselben, welches wegen der grossen Last sorgfältig zu geschehen hat (bei einer mittleren Tourenzahl des Magnets von 100 pro Secunde ist die Belastung schon 15 kg), in hohem Grade zeitraubend und unangenehm.

Durch die in den folgenden Zeilen zu beschreibende Anordnung sind die gerügten Uebelstände bei völlig constantem Gange beseitigt. Der Apparat wurde dahier nach meiner Angabe und unter meiner Aufsicht ausgeführt und dient mir nunmehr schon seit einer Reihe von Monaten in völlig befriedigender Weise zu meinen Untersuchungen.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 294. 1874.

Indem ich nunmehr zur Beschreibung des Apparates übergehe, will ich zunächst erwähnen, dass ich denselben für meine Zwecke als an der Mauer befestigtes Standinstrument construiren liess, dass er aber auch ebensogut, auf einem Stative angebracht, transportabel gemacht werden kann. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ist das Räderwerk *J* vertical gestellt, eignet sich also wegen seiner geringen Ausdehnung in horizontaler Richtung besonders zum Anbringen an der Wand.

Auf zwei in der Wand befestigten eisernen Trägern *A* ist eine starke Metallplatte *B* aufgeschraubt, auf welcher zwei aus Messing hergestellte Träger *C* und *D* stehen, die durch Schrauben mit *B* verbunden sind. Auch sonst ist für die Metalltheile (die stählernen Axen ausgenommen) Messing gewählt.

Der Träger *C* dient als Unterlage für das Räderwerk *J*, auf dem sich der (in der Figur verdeckte) Magnet und Multiplicator *M* erheben. Die letzterwähnten Theile sind im wesentlichen in Uebereinstimmung mit der Kohlrausch'schen Anordnung, nur das erste Triebrad hat einen um die Hälfte grösseren Durchmesser, sodass einer Umdrehung desselben mehr Touren des Magnets entsprechen. Unbedeutende Abänderungen, z. B. betreffs der Bremse, entstehen aus der verticalen Aufstellung.

Eine völlige Abänderung hat die Treibvorrichtung erfahren. Die Axe *E* des ersten Triebrades ragt aus der vorderen Deckplatte des Räderwerkes 13 cm hervor. Auf diese Verlängerung wird mit genau der Axe entsprechender Bohrung eine Rolle *R* von nahe 13 cm Länge und 16 cm Durchmesser geschoben und dann auf die Axe *E* am vorderen Ende ein Zahnrad *Z* aufgesetzt, sodass sich die Rolle nicht verrücken kann. Auf der Aussenfläche der Rolle ist eine Spirallinie von 66 Windungen zur Aufnahme der Schnur *s* eingeschnitten. Die durch ein im Inneren von *R* angebrachtes Bleistück äquilibrirte Kurbel *K* ist fest mit *R* in Verbindung. Das Aequilibriren der Kurbel *K* ist nothwendig, da dieselbe sich mit dem Räderwerk dreht und also durch ihre Schwere bald ein positives, bald ein negatives Drehmoment zu dem

des Treibgewichtes hinzufügen würde. Eine ganz gleiche Rolle R_1 mit Spirallinie und Kurbel K_1 ist mittelst des Trägers D neben R mit paralleler Axe angebracht. Auch diese Rolle ist um ihre Axe leicht drehbar. Eine Schnur s ist um diese beiden Rollen in der Art gewunden, dass sie im Punkt O am Ende der Spirallinie auf R beginnt, dann über die lose Rolle r läuft und im Punkte O_1, dem Anfang der Spirallinie auf R_1, endigt. Die Breite der Schnurwindungen auf R und R_1 zusammengenommen geben die Länge der Rollen.[1]) Vom Bügel der losen Rolle geht eine zweite Schnur s_1 über zwei in der Nähe der Decke in der Mauer befestigte Rollen r_1, welche an ihrem Ende das treibende Gewicht P trägt. In beiden über die lose Rolle gehenden, parallelen Schnurtheilen s finden die Zugkräfte $\frac{1}{2}P$ statt, welche die beiden Rollen R und R_1 in entgegengesetzter Richtung zu drehen streben. Um dies zu verhindern, greifen zwei Sperrkeile l und l_1 in die Zahnräder Z und Z_1 ein (l_1 und Z_1 sind nicht sichtbar, da sie an der Rückseite von R_1 sich befinden). Zahnrad z ist in fester Verbindung mit der Axe E des ersten Triebrades, der zugehörige Sperrkeil l mit R; Z_1 dagegen sitzt auf der Rolle R_1 auf, während der zugehörige Sperrkeil l_1 am Träger D befestigt ist.

Löst man die Hemmvorrichtung am Magnet aus, dann treibt die an der Rolle R wirkende Kraft $\frac{1}{2}P$ vermittelst des Sperrkeiles l das Räderwerk. Bis das Gewicht die bei mir vorhandene Fallhöhe von 3 m durchlaufen hat, verstreichen bei einer Tourenzahl des Magnets $= 100$ in der Secunde circa drei Minuten, eine Zeit, in der eine Widerstandsbestimmung leicht gemacht werden kann. Nun lässt sich das Gewicht mit der Rolle R wieder aufziehen, sodass zu diesem Zwecke die zweite Rolle nicht nöthig wäre.

Das Gewicht lässt sich aber auch mit Hülfe der Rolle R_1 aufziehen, welche dann benutzt wird, wenn der Apparat nach Ablauf des Gewichtes constant weitergehen soll; denn beim Aufziehen von R würde der Mechanismus stehen bleiben.

---

1) In der Figur ist der Lauf der Schnur s nur durch wenige Windungen schematisch dargestellt.

Mit Benutzung der Rolle R_1 zum Aufziehen läuft der Inductor offenbar so lange, bis die ganze Schnur von R auf R_1 abgewickelt worden ist, was bei meinem Exemplar bei 100 Umdrehungen des Magnets in der Secunde ungefähr $^1/_4$ Stunde dauert. Es ist aus der Figur ersichtlich, dass während des Aufziehens durch R_1 der Gang des Inductors keine Aenderung erleiden kann

Ist die ganze Schnur auf R_1 abgewickelt, so löst man den (in der Figur unsichtbaren) Sperrkeil l_1 aus und windet durch gleichzeitiges Umdrehen der beiden Kurbeln im selben Sinne die Schnur wieder auf die Rolle R zurück. Diese Operation könnte unbequem erscheinen, kommt aber nur selten, wenigstens bei Widerstandsbestimmungen, vor, da in diesem Falle meist das einmalige Herabsinken des Gewichtes genügt, und also, wie beim älteren Exemplar, nur eine Rolle R gebraucht wird.

Das bei 100 Touren des Magnets pro Secunde nöthige Treibgewicht ist ungefähr $P = 3{,}5$ kg. Natürlich könnte man das Instrument auch transportabel machen durch Anbringung auf einem Stativ. Dabei käme die lose Rolle r unter die beiden R und R_1 zu liegen, an der dann direct das Treibgewicht hängen würde; weiter müsste die Bodenplatte für die Anordnung durchlöchert sein. Bei der in diesem Falle kaum zu überschreitenden Fallhöhe von 1,5 m würde die Fallzeit des Gewichtes zu klein werden. Wollte man die oben angegebenen Fallzeiten auch hier bekommen, dann brauchte man nur die Rollendurchmesser halb, das Treibgewicht doppelt so gross zu machen.

Die Verringerung des Rollendurchmessers in Verbindung mit Verlängerung der Rollenaxe ist auch das Mittel, um die oben angegebenen Zeiten, falls sie nicht genügen sollten, zu vergrössern.

Eine Hauptbedingung, die der Apparat zu erfüllen hat, nämlich völlig constanter Gang, ist theoretisch nicht erfüllt, denn die beiden über die lose Rolle laufenden Schnurtheile s, s sind anfangs parallel, mit dem Ablaufen der Windungen von R aber dreht sich die Rolle r etwas, und die Fäden haben oben bei r einen kleineren Abstand, als zwischen R und R_1,

deshalb muss der in den beiden Schnurtheilen herrschende Zug allmählich wachsen, allein die Zunahme ist selbst für die tiefste Stellung des Gewichtes verschwindend. Für die an meinem Apparat auftretenden Dimensionen verhalten sich die Zugkräfte bei höchster und tiefster Stellung des Gewichtes wie 1 : 1,000 000 5, wie eine einfache Rechnung ergibt.

Eher wäre es denkbar, dass die Schnüre bei verschiedener Stellung des Treibgewichtes durch ihr eigenes Gewicht eine merkliche Aenderung der Zugkraft ausüben könnten, da das Treibgewicht klein ist; allein eine einfache Betrachtung zeigt, dass sich bei meiner Anordnung dieser Einfluss vollständig heraushebt.

München, Ende Januar 1887.

XI. *Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Boltzmann zu meiner Kritik zweier Aufsätze von Hertz und Aulinger; von H. Lorberg in Strassburg.*

In dem Aufsatz: „Bemerkung zu dem Aufsatze des Hrn. Lorberg über einen Gegenstand der Electrodynamik" hat Hr. Boltzmann[1]) meine Kritik[2]) zweier Aufsätze von Hertz[3]) und Aulinger[4]) einer Antikritik unterzogen. Dieser Aufsatz veranlasst mich zu einigen Bemerkungen, welche vielleicht zur Beseitigung gewisser Missverständnisse dienen können, zu denen sowohl der erwähnte, wie auch mein eigener früherer Aufsatz möglicherweise Anlass geben könnten. Zunächst eine allgemeine Bemerkung, um den Zusammenhang des Folgenden nicht zu unterbrechen. Hr. Boltzmann sagt (p. 600): „Da ein veränderlicher Strom (z. B. ein veränderliches Solenoid) auf einen electrostatisch geladenen Körper

1) Boltzmann, Wied. Ann. **29.** p. 598. 1886.
2) Lorberg, Wied. Ann. **27.** p. 666. 1886.
3) Hertz, Wied. Ann. **23.** p. 84. 1884.
4) Aulinger, Wied. Ann. **27.** p. 119. 1886.

ponderomotorisch wirkt, so übt nach dem Princip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung auch umgekehrt ein electrostatisch geladener Körper auf ein veränderliches Solenoid eine ponderomotorische Rückwirkung aus", und derselbe Schluss kehrt mehrfach wieder. Nun ist aber das Princip der Reaction bei den electrodynamischen Wirkungen durchaus nicht selbstverständlich; nach dem Clausius'schen Grundgesetz der Electrodynamik z. B. gilt es nicht; nach diesem ist die electromotorische Kraft eines geschlossenen und ruhenden, veränderlichen Stromes, also auch seine ponderomotorische Kraft auf einen electrostatisch geladenen Körper, dieselbe wie nach dem Weber'schen Grundgesetz, dagegen die ponderomotorische Kraft ruhender freier Electricität auf ein ruhendes, constantes oder veränderliches Stromelement ist $= 0$. Ich will mich indessen im Folgenden der Annahme anschliessen, dass das Princip der Reaction gültig sei.

In Bezug auf meine Kritik der Schlussweise von Hertz sagt Hr. Boltzmann (p. 598): „Hr. Lorberg erinnert zunächst, dass diesen Betrachtungen noch eine Annahme zu Grunde liegt, welche weder Hr. Aulinger, noch Hr. Hertz explicit erwähnt haben. Diese Annahme besteht darin, dass die electrischen Kräfte, welche die Inductionsströme erzeugen, nicht blos im Stande sind, electromotorisch, sondern auch ebensogut ponderomotorisch zu wirken. Diese ponderomotorische Wirkung ist so klein, dass sie bisher allerdings nicht experimentell beobachtet wurde; allein es schien mir und offenbar auch Hrn. Hertz ganz selbstverständlich, dass ein geschlossenes Solenoid, wenn darin die Stromstärke ansteigt oder abnimmt, nicht nur in einem geschlossenen Leitungsdraht, welcher seine Mittellinie umfasst, einen Inductionsstrom erzeugt, sondern auch auf eine electrostatisch geladene Kugel ponderomotorisch wirkt, überhaupt dass alle electrischen Kräfte, welche Inductionsströme erzeugen, auch ebenso gut auf electrostatisch geladene Körper ponderomotorisch zu wirken im Stande sind. Es soll dies als die Annahme X bezeichnet werden". Nach diesen Worten könnte es scheinen, als ob ich die Schlussweise von Hertz und Aulinger auf jene Annahme X zurückgeführt und die letztere bestritten

hätte; das ist indessen durchaus nicht der Fall. Dass ein „Magnetstrom" oder ein veränderliches geschlossenes Solenoid auf eine electrostatisch geladene Kugel (oder, wie Hr. Boltzmann weiter unten sagt, eine geladene Franklin'sche Tafel) ponderomotorisch wirkt, weil in diesem Falle die ponderomotorische Kraft mit der electromotorischen identisch ist, und dass daher, falls das Princip der Reaction gültig ist, auch umgekehrt freie Electricität auf ein veränderliches Solenoid ponderomotorische Kräfte ausübt, ist mir ebenso selbstverständlich wie Hrn. Boltzmann; ein Zweifel daran wäre um so weniger gerechtfertigt, als ich ja gerade den Aulinger'schen Nachweis verallgemeinert habe, dass nach dem Weber'schen Grundgesetz eine electrostatisch geladene Kugel auf einen veränderlichen Strom (also auch umgekehrt) eine ponderomotorische Kraft ausübt — was übrigens längst als eine Folge aus dem Weber'schen Grundgesetz anerkannt ist und sich nicht blos aus diesem, sondern einfach aus dem Begriff von electromotorischer Kraft in Verbindung mit dem Princip der Reaction ergibt. Dass, wie Hr. Boltzmann p. 600 sagt, das Potential der electrischen Kräfte der Induction eines veränderlichen Magnetringes eine genau ebenso reelle physikalische Bedeutung hat, wie das der electromagnetischen und electrodynamischen Kräfte, und dass dasselbe auch „in einem Leiter Influenzwirkungen hervorbringen kann", habe ich, soweit es sich um das Potential der auf einen einzelnen Punkt oder einen electrostatisch geladenen Körper wirkenden Kräfte handelt, ausdrücklich in den Worten ausgesprochen (p. 667): „Da die Componenten der electromotorischen Kraft solcher Magnetströme (ergänze: auf einen Punkt) die Form von Magnetkräften haben, so lassen sie sich analog als die Differentialquotienten des Potentials von durch die Magnetringe begrenzten electrischen Doppelschichten darstellen". Der von Hrn. Boltzmann p. 599 angegebene Versuch würde, falls wirklich eine volle Aequivalenz von Magneten und electrischen Strömen stattfindet, bei hinreichend feinen Beobachtungsmitteln unzweifelhaft ein positives Resultat geben, dasselbe würde aber für die vorliegende Frage nach meiner Ansicht ohne Bedeutung sein. Denn

was ich bestritten habe, und was, soviel ich sehe, den Kern der Annahme von Hertz und Aulinger bildet, ist das, dass ein veränderliches Solenoid oder ein erlöschender Ringmagnet in jeder Hinsicht als etwas einer Franklin'schen Tafel oder überhaupt einem electrostatisch geladenen Körper Analoges zu betrachten sei; wenn man den Magnetring in der Rechnung durch diejenige electrische Doppelschicht, durch welche sich seine electromotorische Kraft unzweifelhaft ausdrücken lässt, ersetzt, so wird er doch damit noch nicht in Wirklichkeit zu einer Franklin'schen Tafel hinsichtlich der Wirkung, welche er von einem anderen Magnetring erfährt. Ich habe das (p. 668) in den Worten ausgesprochen: „Die — im rein mathematischen Sinne genommene — Resultirende der Kräfte eines veränderlichen Stromes (z. B. eines veränderlichen Magnetringes r) auf eine electrische Doppelschicht δ besitzt allerdings ein Potential; aber dieses Potential hat durchaus keine analoge Bedeutung, wie das Potential zweier magnetischen Doppelschichten, es scheint mir im Gegentheil gar keine physikalische Bedeutung zu besitzen". Diese Behauptung muss ich im vollen Umfange aufrecht erhalten und kann daher dem Schlusse von Hertz (p. 88): „Das so bestimmte Potential ist von gleicher Form, wie dasjenige electrischer Ströme aufeinander, es wird also auch gleiche Wirkungen bedeuten," keine Beweiskraft zugestehen; — natürlich unter der Voraussetzung, dass nicht etwa (wie das von Hertz in der That nicht geschieht) noch eine ausdrückliche Hypothese hinzugefügt wird, durch welche jenes Potential die Bedeutung des Potentials einer ponderomotorischen Kraft erhält. Ich habe jene Behauptung zunächst nur auf die von r auf δ ausgeübten Kräfte bezogen, denn diese sind ihrem Begriffe nach electromotorische, und die an die Stelle eines anderen Magnetringes ϱ gesetzte electrische Doppelschicht δ, als ein electrostatisch geladener Körper betrachtet, ist eine blosse mathematische Fiction. Allerdings besitzt jenes Potential noch eine zweite Bedeutung, es ist nämlich zugleich das Potential der von δ auf r ausgeübten ponderomotorischen Kräfte, welche nach dem Princip der Reaction in der That vorhanden sein würden, falls eine

solche Doppelschicht δ wirklich existirte (es sind dies die von Aulinger für einen speciellen Fall aus dem Weber'schen Grundgesetz berechneten Kräfte); aber auch in diesem Sinne würde das Potential doch nur dann eine reelle physikalische Bedeutung haben, wenn eine solche fictive Doppelschicht δ, durch welche man die electromotorischen Kräfte von ϱ ersetzt denken kann, wirklich vorhanden wäre, oder, was dasselbe ist, wenn ϱ auch hinsichtlich der etwaigen von ihm auf r ausgeübten ponderomotorischen Kräfte durch δ ersetzt werden könnte. Dies nimmt Hertz, soweit ich seine Schlussweise verstehe, stillschweigend an; Aulinger und Boltzmann dagegen betrachten es ganz richtig als eine Hypothese, welche sie auf das Boltzmann'sche Princip zurückführen; wenn daher Hr. Boltzmann (p. 601) sagt: „Gerade dieser letztere Schluss (von der Wirkung, welche ein veränderliches Solenoid auf einen electrostatisch geladenen Körper und umgekehrt ausübt, auf die ponderomotorische Kraft zweier veränderlicher Solenoide auf einander) scheint mir aber aus dem Princip der lebendigen Kräfte in keiner Weise zu folgen und überhaupt nicht möglich zu sein ohne das von mir aufgestellte Princip, dass in einem Raume alle electrischen und magnetischen Kräfte gegeben sind, sobald in jedem Punkte die electrostatische Kraft und die Kraft auf einen ruhenden und unveränderlichen Magnetpol gegeben ist", so stimme ich damit insofern völlig überein, als ich zugebe, dass, falls das Boltzmann'sche Princip richtig ist, aus demselben in der That eine ponderomotorische Kraft zwischen zwei veränderlichen Solenoiden oder Magnetringen folgen würde. In der Darstellung, welche ich von der Schlussweise des Hrn. Aulinger gegeben habe, tritt, wie ich mich jetzt nach nochmaliger Durchsicht der von demselben angewandten Beweisführung überzeugt habe, dieser Punkt nicht mit genügender Klarheit hervor.

Aber selbst wenn man hiernach das von Hrn. Hertz sogenannte Potential zweier veränderlicher Ströme aufeinander, d. h. das Potential der hinsichtlich ihrer electromotorischen Kräfte äquivalenten electrischen Doppelschichten, als das Potential von zwischen ihnen wirkenden neuen pondero-

motorischen Kräften betrachtete, so würden doch eben diese die neuen Hertz'schen Magnetkräfte sein, und die weiteren hieraus nach dem Princip der Energie abgeleiteten Kräfte (die Kräfte 6) meines Aufsatzes) müssten, scheint mir, nicht Magnetkräfte, sondern electromotorische Kräfte sein. Hr. Hertz sagt darüber (p. 94 und 95): „Die electrischen Kräfte magnetischer Ströme" (nachher allgemeiner: „veränderlicher electrischer Ströme") „lassen sich in der Form von Magnetkräften darstellen; sind sie also nicht constant, so werden uns dieselben Betrachtungen, welche uns aus dem gewöhnlichen Potential electrischer Ströme die gewöhnlichen electromotorischen Kräfte folgern liessen (d. h. das Princip der Energie), aus jenem neuen Potential neue magnetische Kräfte von derselben Form schliessen lassen". Nach der Analogie müsste man, scheint mir, mittelst des Principes der Energie schliessen, dass, wenn die neue ponderomotorische Kraft zwischen zwei veränderlichen Strömen sich durch Bewegung oder Intensitätsänderung verändert, dies Anlass zu neuen electromotorischen Kräften gäbe; falls die zwei Ströme veränderliche geschlossene Solenoide (Magnetströme) sind, würden diese Kräfte allerdings mit magnetomotorischen äquivalent sein, immerhin aber würden sie nach der Ampère'schen Hypothese electromotorische sein und könnten nicht zu Magnetkräften, d. h. zu auf feste Magnetpole oder auf electrische Ströme wirkenden ponderomotorischen Kräften, als gleichartig addirt werden.

Weiter sagt Hr. Boltzmann (p. 600): „Ich glaube aber, dass Hr. Lorberg durchaus Unrecht hat, wenn er behauptet, dass ausser der Annahme X zum Beweise der von Hrn. Hertz erschlossenen Wechselwirkung erlöschender Ringmagnete nur mehr das Princip der lebendigen Kraft erforderlich sei". Hier scheint mir einmal eine Verwechselung der ponderomotorischen Kräfte erlöschender Ringmagnete oder allgemeiner veränderlicher electrischer Ströme mit den von Hrn. Hertz aus diesen erst wieder mittelst des Principes der Energie abgeleiteten Kräften 6) meines Aufsatzes vorzuliegen. Ferner enthält der Satz insofern einen Irrthum, als ich, wie schon oben erwähnt, jene Annahme X durchaus nicht bestritten,

dagegen gerade (p. 669) behauptet habe, dass das Princip der Energie ohne eine besondere Hypothese, durch welche die electromotorischen Kräfte 5) veränderlicher Ströme zu ponderomotorischen gemacht werden, zur Ableitung der Kräfte 6) aus denselben nicht genügend sei, da electromotorische Kräfte keine äussere oder mechanische, sondern nur innere oder Stromarbeit leisten, deren Aequivalent die erzeugte Wärme ist. Ausserdem scheint Hr. Boltzmann nicht beachtet zu haben, dass jene Behauptung über die Anwendbarkeit des Principes der Energie nicht von mir, sondern von Hrn. Hertz herrührt, dessen Schlussweise ich (p. 667) kurz recapitulirt habe; ob die Behauptung des Hrn. Hertz, die Kräfte 3) meines Aufsatzes (die gewöhnlichen Inductionskräfte) liessen sich aus den Kräften 2) (den Magnetkräften eines Stromes) lediglich mittelst des Principes der Energie ableiten, richtig ist, hatte ich dabei keinen Anlass zu untersuchen, da es mir nur darauf ankam, nachzuweisen, dass sich nicht auf dieselbe Weise die Kräfte 6) aus den Kräften 5) ableiten lassen. Dass, um einen derartigen Analogieschluss zu rechtfertigen, der Kernpunkt vielmehr, wie Hr. Boltzmann p. 601 bemerkt, darin liegt, aus den Kräften 5) zwischen einem veränderlichen Strome und einem electrostatisch geladenen Körper zuerst die zwischen zwei veränderlichen Strömen wirkenden (möglicherweise auch ponderomotorischen) Kräfte in ähnlicher Weise abzuleiten, wie man aus den Magnetkräften eines Stromes die ponderomotorischen Kräfte zwischen zwei Strömen ableitet, darin stimme ich mit Hrn. Boltzmann völlig überein.

Strassburg, im Januar 1887.

XII. *Zur Polbestimmung der Influenzmaschine; von Otto Mund in Dresden.*

Bringt man die gewöhnlichen kugelförmigen Electroden einer in Action befindlichen Influenzmaschine ohne Leydener Flasche in einen gewissen, meist zwischen $^1/_2$ und 2 cm gelegenen gegenseitigen Abstand, so erscheinen die zwischen den Polen übergehenden violetten Funkenfäden an dem einen Ende begrenzt durch eine 1 bis 2 mm lange, weisse, hellleuchtende Strecke, welche stets auf der Seite des positiven Poles gelegen ist.

Da die Erscheinung auch bei hellstem Tageslichte deutlich erkennbar ist, so bietet sie ein überaus einfaches Mittel, um jederzeit sich über die Lage der Pole zu orientiren.

Trotz eifrigen Suchens in der einschlägigen Literatur ist es mir nicht gelungen, eine Beschreibung der in Rede stehenden Erscheinung, welche man vielleicht als „positive Leuchtstrecke" des Funkens bezeichnen könnte, aufzufinden. Aber selbst wenn mir eine darauf bezügliche Notiz entgangen wäre, so deuten doch die zum Theil recht umständlichen Polbestimmungsmethoden, welche noch in neuester Zeit z. B. von Stein und Voss angegeben worden sind, darauf hin, dass die praktische Brauchbarkeit der „positiven Leuchtstrecke" zur Polbestimmung der Influenzmaschine in weiteren Kreisen noch unbekannt ist.

Auf die näheren Bedingungen, unter welchen die Erscheinung auftritt, einzugehen, ist hier nicht der Ort. Erwähnt sei nur, dass es für ihr Zustandekommen völlig gleichgültig ist, ob beide Pole isolirt oder einer von ihnen zur Erde abgeleitet ist. Zwischen Spitzen fehlt die positive Leuchtstrecke ebenso wie bei nicht metallischen Electroden.

Steht der einen kugelförmigen Electrode eine metallene Scheibe gegenüber, so tritt die Leuchtstrecke nur dann auf, wenn die Kugel dem positiven Pole entspricht.

XIII. *Einige kleine Nachträge und Berichtigungen; von Ludwig Boltzmann in Graz.*

Auf p. 602 meiner Abhandlung über einen Gegenstand der Electrodynamik[1]) ist Zeile 7—10 unrichtig stilisirt. Es soll dort heissen, „dass unter Annahme der Ampère'schen Theorie des Magnetismus sämmtliche electrischen Kräfte in einem Raume bestimmt sind, sobald daselbst die auf beliebige ruhende und mit constanter Geschwindigkeit strömende electrische Massen wirkenden Kräfte gegeben sind".

Dass die daselbst als Annahme X bezeichnete Hypothese den Thatsachen entsprechen müsse, hat schon vor längerer Zeit Lippmann[2]) aus dem Versuche Rowland's[3]), dass ein bewegter electrischer Körper electrodynamisch wirkt, erschlossen. Endlich sei mir gestattet, zu bemerken, dass die Rechnungen Hrn. Aulinger's[4]) eine Bestätigung durch die Abhandlung Hrn. Budde's[5]) gefunden haben. Letzterer betrachtet das Solenoid als unveränderlich und berechnet das gesammte Stossmoment, welches darauf wirkt, wenn die Ladung der Kugel von Null bis zu ihrem Endwerthe anwächst. Dies ist nach Hrn. Aulinger's Bezeichnung:

$$\int D_y dt = -\frac{2\pi\varrho^2}{3v^2R} E_{\text{mech}}\, i_{\text{magn}}\,.$$

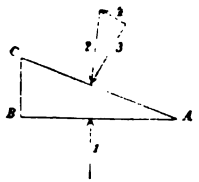
Da $2\pi\varrho^2 i_{\text{magn}}$ das magnetische Moment N des Kreisstroms, $E_{\text{mech}}:R$ das Potential V im Innern der Kugel und $v=1:\sqrt{k}$ ist, so stimmt diese Formel vollkommen mit derjenigen, welche Hr. Budde in dem von ihm betrachteten Falle findet.

Ich wurde durch eine anonyme Zuschrift aus Edinburgh darauf aufmerksam gemacht, dass Joule[6]) schon vor Krönig von dem Kunstgriffe, den auch ich[7]) benutzte, Gebrauch

1) Boltzmann, Wied. Ann. p. 29. p. 598. 1886.
2) Lippmann, c. r. 89. 21. Juli 1879.
3) Helmholtz, Berl. Ber. 1876.
4) Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 119. 1886.
5) Budde, Wied. Ann. 29. p. 488. 1886.
6) Joule, Phil. Mag. (4) 14. p. 211. 1857.
7) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.

machte, bei Berechnung des Gasdruckes je ein Drittel der Molecüle in drei senkrechten Richtungen fliegend zu denken. Ich constatire das gerne, ohne den Wunsch zu hegen, zu dem von Hrn. Clausius schon vor Jahrzehnten abgeschlossenen Prioritätsstreit bezüglich der Entdeckung der kinetischen Gastheorie weitere Beiträge zu liefern. Der ebengenannte ohne einen besonderen Beweis seiner Erlaubtheit natürlich nicht streng beweisende Kunstgriff kann in meiner Abhandlung folgendermassen durch eine exacte Schlussfolgerung ersetzt werden.

Ich habe dort gezeigt, dass die gesammte Energie der Strahlen, welche die Flächeneinheit unter einem Winkel treffen, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, oder unter diesem Winkel von ihr reflectirt werden, $g = \psi'(t) \sin\vartheta\, d\vartheta$ ist. Nach Maxwell's Anschauung versetzt ein Bündel paralleler Lichtstrahlen den Aether in den Zustand eines einseitig in der Strahlenrichtung gepressten elastischen Körpers. Der Druck auf die Flächeneinheit senkrecht zur Strahlenrichtung ist gleich g, wobei g die in der Volumeinheit in Form von Strahlung enthaltene Energie ist. Es sei AC der Durchschnitt der Flächeneinheit und es mögen die oben besprochenen Lichtstrahlen schief in der Richtung des Pfeiles (1) darauf fallen. Ihr Normaldruck auf diese Fläche heisse λ. Construiren wir uns in dem als einseitig gepressten elastischen Körper gedachten Aether ein rechtwinkliges Prisma, dessen Durchschnitt ABC sei. Die Fläche AB vom Flächeninhalte $\cos\vartheta$ stehe senkrecht auf der Richtung der Lichtstrahlen; erleide also den Druck $g\cos\vartheta$; alle anderen Flächen sind parallel den Lichtstrahlen; erleiden also keinen Druck bis auf AC vom Flächeninhalte eins, welches im ganzen eine gleiche entgegengesetzte Kraft (Pfeil 2) erfahren muss, die wir in eine tangentielle Kraft $g\sin\vartheta\cos\vartheta$ (Pfeil 4) und eine normale $g\cos^2\vartheta$ (Pfeil 3) zerlegen können. Letztere ist die oben mit λ bezeichnete Grösse. Substituiren wir für g seinen Werth und integriren bezüglich ϑ von Null bis $\pi:2$, so erhalten wir für den Gesammtdruck aller Strahlen den Werth: $(1:3).\psi(t)$.



XIV. *Ueber die Einwände von Hrn. R. T. Glazebrook gegen meine optischen Arbeiten; von W. Voigt.*

In seinem „Report on optical Theories“ (London 1886) erhebt Hr. Glazebrook einige Bedenken gegen die von mir vertretene optische Theorie. Obgleich die meisten von ihnen in meinen Arbeiten im voraus erledigt sind, und dies von Hrn. Glazebrook, der einen umfassenden Ueberblick aller neueren Theorien gibt, wohl in erklärlicher Weise nur übersehen ist, glaube ich doch wegen der höchst bedeutsamen Stelle[1]), an welcher sich sein Bericht befindet, eine kurze Widerlegung geben zu müssen.

1) Hr. Glazebrook beanstandet, dass ich die Amplituden der Körpermolecüle verschwindend klein annehme.[2]) Der Grund für diese Annahme ist aber die von mir bewiesene Thatsache[3]), dass bei merklichen Amplituden der ponderablen Theile entgegen der Beobachtung neben der Lichtwelle in ponderablen Körpern eine Art von Schallwelle auftritt, welche sich im allgemeinen von der ersteren räumlich sondert und also lebendige Kraft entführt. Ferner habe ich bei der Behandlung der absorbirenden Medien ein weiteres Argument für die nicht merklichen Amplituden der ponderablen Massen geltend gemacht.[4]) Endlich entspricht die Annahme der allgemein adoptirten Anschauung über die ganz unmerkliche Dichte des Aethers gegenüber der der ponderablen Körper.[5])

2) Hr. Glazebrook beanstandet das von mir sogenannte Kirchhoff'sche Princip.[6]) Er sagt in dieser Hinsicht: „Der Aether ist ein continuirliches Medium, und daher müssen die Oberflächenbedingungen der Elasticitätstheorie

1) Glazebrook, Publication der British Association for the Advancement of Science. 1886.

2) Glazebrook, Report p. 249.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **20**. p. 447. 1883.

4) W. Voigt, Wied. Ann. **23**. p. 555. 1884.

5) W. Voigt, Wied. Ann. **19**. p. 883. 1883.

6) Glazebrook, Report. p. 249.

auf ihn einfach angewandt werden.“ Hiergegen habe ich schon früher folgendes geltend gemacht.[1])

Sei q_{hk} ein Grenzelement zwischen dem Körper h und dem Körper k, die beide ponderable Masse und Aether enthalten mögen. Construire man über diesem Grenzelement nach beiden Medien hin einen sehr niedrigen Cylinder und stelle für denselben die Gleichgewichtsbedingungen auf. Kräfte, die mit dem Volumenelement proportional sind, geben nichts Merkliches; es bleiben nur die mit q_{hk} proportionalen, und zwar parallel der X-Axe $X_{n_h} + X_{n_k}$ — die inneren elastischen Kräfte des Aethers —, $A_{n_h} + A_{n_k}$ — die Wirkung der ponderablen Materie in h auf den Aether in h, der an q_{hk} anliegt, ebenso in k auf den Aether in k (Kräfte analog den Capillarkräften einer Flüssigkeit) —, endlich $A_{hk} + A_{kh}$ — die Wirkung der Materie in h auf den Aether in k und umgekehrt (Kräfte nach Art der Capillarkräfte zwischen zwei Flüssigkeiten). Es gilt demnach, wenn man die Dichte des Aethers constant nimmt:

$$X_{n_h} + X_{n_k} + A_{n_h} + A_{n_k} + A_{hk} + A_{kh} = 0,$$

ebenso zwei weitere Gleichungen. Aber diese nützen nichts für das optische Problem. Kann man auch annehmen, dass A_{n_h} und A_{n_k} vollständig gegeben sind[2]), so ist doch A_{hk} und A_{kh} unbekannt. Nur für unkrystallinische Medien kann man aus Symmetrierücksichten unter Umständen für die der Grenze parallelen Componenten den Werth Null schliessen.[3])

---

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 699. 1883; dort ist in einen Buchstaben zusammengezogen, was ich hier in $A_{n_h} + A_{n_k} + A_{hk} + A_{kh}$ zerlegt habe. Die oben erörterten Verhältnisse dürften Hrn. Glazebrook entgangen sein. Offenbar geht Hr. Glazebrook bei seiner Prüfung der optischen Theorien von der Ansicht aus, dass die (Jamin'sche) elliptische Polarisation eine nothwendige Begleiterin jeder Reflexion sei und betrachtet Theorien, welche sie als secundär auffassen, von vorn herein als unhaltbar. Aber das ist gegenwärtig, wo jene Frage noch völlig unentschieden ist, ein unberechtigtes Vorurtheil.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 879. 1883.

3) Es ist z. B. $B_{hk} + B_{kh} = 0$ für den Fall, dass auf die mit der XY-Ebene zusammenfallende Grenze zweier unkrystallinischer Medien eine ebene Welle auffällt, deren Normale in der XZ-Ebene liegt.

Es bedarf also einer anderen Grenzbedingung, und eben das Princip der Energie, von dem ich überall ausgegangen bin, hat mich auf die allgemeinere Fassung dieser Bedingung geführt, welche in speciellerer Weise zuerst Kirchhoff ohne Begründung eingeführt hat.[1]) Verlässt man das Princip der Energie nicht, so ist auch diese Grenzbedingung in allgemeinster Form unerlässlich.

3) Hr. Glazebrook beanstandet, dass in dem Kirchhoff'schen Princip der hydrostatische Druck (l) nicht auftritt.[2]) Derselbe ist in unkrystallinischen Medien bei ebenen transversalen Wellen identisch Null; in den Grenzbedingungen für krystallinische Medien habe ich ihn eingeführt.[3])

4) Hr. Glazebrook beanstandet meine Grenzbedingung für die Verschiebungscomponente normal zur Grenze.[4])

Die Sache liegt folgendermassen. Bezeichnet m_h, m_k die Dichtigkeit, w_h, w_k die Verrückungscomponente normal zur Grenze für beide Medien, so gilt die Grenzbedingung:

$$m_h w_h = m_k w_k$$

nur, wenn die ponderablen Molecüle verschwindend klein gegen ihre Abstände sind, und wirklich aller Aether sich an der Bewegung betheiligt. Ich habe sie daher von allem Anfang nur mit Vorbehalt eingeführt.[5])

Die Anwendung zeigte, dass das Kirchhoff'sche Princip mit der obigen Form in Widerspruch tritt und eine andere Form verlangt, die neben den obigen Gliedern andere enthält, welche ausschliesslich von denjenigen Kräften abhängen, die bei der Verschiebung eines Volumenelementes Aether im Ganzen, d. h. ohne Deformation erregt werden. Diese Form habe ich bei jedem einzelnen Problem zunächst abgeleitet, um grösste Allgemeinheit zu wahren.[6]) Da aber die Beobachtung es zu gestatten, ja zu fordern scheint, und die einfachere Form der Grenzbedingung an sich plausibel ist, so

1) W. Voigt, ib. p. 901.
2) Glazebrook, Report p. 239.
3) W. Voigt, Wied. Ann. **24.** p. 158. 1885.
4) Glazebrook, Report p. 241.
5) W. Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 698 u. 900. 1883.
6) W. Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 904. 1883; **23.** p. 116. 1884 u. s. f.

habe ich schliesslich überall jene Kräfte gleich Null gesetzt, auch der Anschaulichkeit halber $m_h = m_k$ genommen.

Damit ist das, was Hr. Glazebrook die „effective Dichtigkeit" des Aethers nennt, für alle Körper gleich geworden. Hieran knüpft der folgende Einwand an.

5) Hr. Glazebrook ist der Ansicht, dass, nachdem die Theorien von Lord Rayleigh und Lorenz gezeigt haben, dass die Hauptursache der Reflexionserscheinungen die Verschiedenheiten der „effectiven Dichtigkeit" in verschiedenen Medien sei, eine Theorie nicht haltbar ist, welche dieselben gleich Null setzt.[1])

Dagegen muss ich hervorheben, dass der Prüfstein einer Theorie nur die Beobachtung sein kann, nicht eine andere Theorie; ein Widerspruch mit der Beobachtung findet aber bei der von mir vertretenen Theorie nicht statt.

6) Meine sämmtlichen Untersuchungen über absorbirende Medien weist Hr. Glazebrook mit dem Hinweis auf ein Resultat Lord Rayleigh's zurück, dass Ausdrücke von der Form:

$$\frac{\partial^{2n+1}\zeta}{\partial t^{2n+1}}$$

zur Erklärung der betreffenden Erscheinungen nicht brauchbar sind.[2]) Er übersieht dabei, dass das Princip der Energie gar nicht auf solche Formen führt, und ferner auch, dass neben den aus oben erörterten Gründen fortgelassenen Formen:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad \text{auf} \quad \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \partial z^2}\,^{3}),$$

jene Werthe, die nach Rayleigh unmöglich werden, von mir in zahlreichen Fällen berechnet und immer reell gefunden sind.

Hiermit glaube ich die sämmtlichen Einwände Hrn. Glazebrook's widerlegt zu haben.

Göttingen, März 1887.

1) Glazebrook, Report p. 249.
2) Glazebrook, Report p. 197 u. 241.
3) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 108. 1884.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. *Ueber die Dampfspannungen von Salzlösungen; von Robert Emden.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—2.)

§ 1. Einleitung.

Die Spannkraft des Wasserdampfes über der Lösung eines Salzes ist von zwei Factoren abhängig, von der Menge des aufgelösten Salzes und von der Temperatur.

Es ist längst bekannt, dass aufgelöste Salze den Siedepunkt des Wassers erhöhen, seine Dampfspannung also vermindern. Siedepunktsbestimmungen wurden schon 1822 von Faraday[1]), 1824 von Griffiths[2]) und 1835 von Legrand[3]) an einer grossen Anzahl von Salzlösungen vorgenommen, ohne dass sich ein allgemeines Gesetz erkennen liess, das die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von der aufgelösten Salzmenge regelte. Erst Wüllner[4]) stellte den Satz auf, dass die Dampfspannungsverminderung stets proportional sei der aufgelösten Salzmenge und bestätigte[5]) diesen Satz sowohl für Lösungen einfacher Salze, als auch für Lösungen von Salzgemischen. Im Gegensatz hierzu ergaben Arbeiten von Pauchon, Tammann und Nicol[6]), dass sich eine solche Gesetzmässigkeit nicht erkennen liesse, dass vielmehr bei den einen Salzen die Dampfspannungsverminderung rascher, bei anderen langsamer wüchse, als das Wüllner'-

1) Faraday, Ann. de chim. et de phys. **20.** 1822.

2) Griffiths, Pogg. Ann. **2.** p. 227. 1824.

3) Legrand, Ann. de chim. et de phys. **53.** p. 423. 1835.

4) Wüllner, Inauguraldissertation.

5) Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 529. 1858; **105.** p. 85. 1858; **110.** p. 387. 1860.

6) Pauchon, Compt. rend. **89.** p. 18. 1879. — Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 523. 1885. — Nicol, Phil. Mag. **22.** p. 502. 1886.

sche Gesetz angibt. Nach Tammann kann sogar bei demselben Salze beides vorkommen, je nach der Concentration. Auch hatten bereits früher Dampfspannungsmessungen Regnault's[1]) ergeben, dass die Aenderung einem complexeren Gesetz folgt und von der Natur des Salzes abzuhängen scheint.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur wurde zuerst von Gay-Lussac[2]) untersucht. Er fand, dass eine Kochsalzlösung von 1,096 specifischem Gewicht eine Dampfspannung gleich $^9/_{10}$ derjenigen über reinem Wasser besitzt, und Prinsep[2]) gab an, dass dieses Verhältniss für alle Temperaturen das nämliche ist. In ausgedehntem Maasse wurde die Frage erst von v. Babo[3]) an einer ganzen Reihe von Salzen untersucht, und er folgerte aus seinen Zahlen das nach ihm benannte Gesetz, welches, wie oben bemerkt, schon von Prinsep ausgesprochen wurde, dass die Dampfspannung über einer Salzlösung stets derjenigen über reinem Wasser proportional ist. Bezeichnen wir die Dampftension der Salzlösung mit p, diejenige des reinen Wassers mit P, so ist demnach: $p = \lambda P$,
wo λ eine Constante ist.

Oder ist v die durch das Salz bewirkte Dampfspannungsverminderung, so ist $v = lP$, wo $l = 1 - \lambda$.

Es darf aber nicht übersehen werden, dass die von ihm benutzte Methode zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann.

Auch hat Wüllner gezeigt, dass selbst einige Beobachtungen v. Babo's nicht mit dem Gesetz in Einklang zu bringen sind.

Mit vervollkommneteren Methoden ist die Untersuchung von Wüllner, Pauchon, Tammann[4]) und R. v. Helmholtz[5]) fortgesetzt worden. Sie fanden alle das Babo'sche

1) Regnault, Compt. rend. **39.** p. 306. 1854.

2) Ich entnehme diese Angaben der Arbeit von Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 529. 1858.

3) v. Babo, Ber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. Naturwiss. Freiburg i. B. 17—18. 1857.

4) Wüllner, Pauchon, Tammann in den oben erwähnten Abhandlungen.

5) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** p. 568. 1886.

Gesetz nicht in Uebereinstimmung mit ihren Messungen. Bei den einen Salzen nahm das Verhältniss der Spannkräfte von Salzlösung und Wasser mit steigender Temperatur zu, bei anderen hingegen ab; und nur bei wenigen Salzen wurde das Babo'sche Gesetz bestätigt. Die Abweichungen vom Babo'schen Gesetz sind zwar nicht sehr beträchtlich, aber doch deutlich erkennbar. Indessen stimmen diese Abweichungen bei den verschiedenen Beobachtern nicht überein. Während z. B. bei Wüllner die Dampfspannung über einer Lösung von Na_2SO_4 genau dem Babo'schen Gesetze folgt, weicht dieselbe bei Tammann von demselben ab. Eine Lösung von NaCl zeigt bei Wüllner ein Verhalten, wie es das Babo'sche Gesetz vorschreibt, bei Tammann hingegen nimmt der Quotient aus Dampfspannungsverminderung und Dampftension des reinen Wassers mit steigender Temperatur ab, während er bei Pauchon und v. Helmholtz mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Lösung von K_2SO_4 folgt dem Gesetz nicht, doch finden bei Wüllner die Abweichungen in entgegengesetztem Sinne statt, wie bei Tammann. Während Wüllner und Tammann das Gesetz bald bestätigen, bald Abweichungen davon in dem einen oder anderen Sinne (d. h. v/P bald wachsend, bald abnehmend) finden, so weichen bei Pauchon alle Dampfspannungen in dem gleichen Sinne ab. Ich gebe hier eine Tabelle für diejenigen Salze, die sowohl von Wüllner, als auch von Pauchon und Tammann untersucht worden sind. (Bei v. Helmholtz erstrecken sich die Untersuchungen nur auf Kochsalzlösungen.) Es bedeutet −, ○, +, dass v langsamer, gleich schnell oder schneller wächst als P.

	Wüllner	Tammann	Pauchon	R. v. Helmholtz
NaCl	○	−	+	+
Na_2SO_4	○	−	+	
$NaNO_3$	+	+	+	
KNO_3	+	+	+	
K_2SO_4	−	+	+	
KCl	+	+	+	
$CaCl_2 + 6$ aq.	−	−		

Es ist hieraus ersichtlich, wie die Angaben der verschiedenen Beobachter voneinander abweichen. Während ferner Tammann sich damit begnügte, eine Abweichung vom Babo'schen Gesetze zu constatiren, suchte Wüllner für die Dampfspannungsverminderungen eine empirische Formel zu finden und stellte dafür die Relation auf:

$$v = aP \pm bP^2,$$

wo a und b von der Natur des Salzes abhängige Constanten sind. Von den zwölf von ihm untersuchten Salzen folgen nach ihm drei Salze NaCl, Na_2SO_4, NaOH stets dem Babo'schen Gesetz, und KOH von 53° an aufwärts. Bei fünf Salzen $NaNO_3$, KNO_3, KCl, K_2SO_4, $CaCl_2$ folgen die Dampfspannungsverminderungen der angeführten Interpolationsformel für alle Temperaturen und für KOH bis zu 53°. Bei drei Salzen endlich $NiSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, Na_2HPO_4 liess sich über den Verlauf der Verminderungen mit der Temperatur durchaus nichts Gesetzmässiges erkennen, während Tammann bei $NiSO_4$ für die Dampfspannungsverminderungen den gleichen Verlauf fand, wie bei den übrigen Salzen.

Pauchon, der nur in niederen Temperaturen arbeitete, fand endlich, dass bis zu 35° die Dampfspannungsverminderung für alle Salze sich der Formel:

$$v = aP + bP^2$$

anpassen, in höheren Temperaturen als 35° aber rascher wachsen, als diese Formel angibt.

Merkwürdigerweise fand ferner Wüllner für eine ganze Reihe von Salzgemischen, deren einzelne Bestandtheile eine Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken, wie NaCl + KNO_3, KCl + $NaNO_3$, K_2SO_4 + $NaNO_3$; das Gesetz für das ganze Temperaturintervall bestätigt, während umgekehrt das Gemisch Na_2SO_4 + NaCl, dessen Bestandtheile dem Gesetze folgen, von demselben abweicht. Das Gemisch $NaNO_3$ + KNO_3 endlich folgt dem Gesetze für Temperaturen über 73°.

In neuester Zeit hat Nicol[1]) Dampfspannungsmessungen

1) Nicol, Phil. Mag. 22. p. 502. 1886.

an Salzlösungen vorgenommen, jedoch nur in höheren Temperaturen. Obwohl seine Messungen das Babo'sche Gesetz innerhalb der Beobachtungsgrenzen bestätigen, so glaubt Nicol dennoch auf Grund einer Berechnungsweise seiner Zahlen, die in keinem Verhältniss zu den Beobachtungsfehlern seiner Methode steht, eine Abweichung von demselben constatiren zu können.

Man sieht aus dem Angeführten, dass die Frage über das Wüllner'sche und das Babo'sche Gesetz noch keineswegs abgeschlossen ist.

Es hat mich deshalb Hr. Prof. Dr. Kundt veranlasst, weitere experimentelle Beiträge dazu zu liefern.

§ 2. Die Methode.

Während die Methoden von Wüllner, Pauchon und Tammann darin übereinstimmten, dass sie durch Vergleichung von manometrischen Apparaten, die mit Wasser und Salzlösungen gefüllt waren, die Dampfspannungsverminderungen massen, was, wie ich zeigen werde, zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann, war es meine Absicht, die grössere Mühe nicht zu scheuen, nach bewährter Methode die Dampfspannungen für jede einzelne Salzlösung direct zu messen, dann, wie es Regnault und Magnus mit so grossem Erfolg bei reinem Wasser gethan haben, die direct ermittelten Zahlen durch geeignete Interpolationsformeln darzustellen, und, falls es sich herausstellen sollte, dass die sich ergebenden Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen nicht grösser sein sollten, als die Beobachtungsfehler der Methode sein werden, die durch Dampfspannungsmessungen an reinem Wasser sich ergeben, und diese Differenzen nicht stets im gleichen Sinne erfolgen, mit Hülfe dieser so interpolirten und von Beobachtungsfehlern unabhängigeren Dampfspannungen die Gültigkeit des Wüllner'schen und Babo'schen Gesetzes zu prüfen.

Ich benutzte zur Messung der Dampfspannungen die Versuchsanordnung von Konowalow[1]), da diese es gestattet,

1) Konowalow, Wied. Ann. **14.** p. 34. 1881.

die Flüssigkeit vollständig luftfrei in den Apparat zu bringen, ohne dass sich ihre Zusammensetzung ändert, und mit kleinem Dampfraum zu operiren.

Ich gebe hier die Beschreibung des Apparates von Konowalow, werde aber einige Abänderungen, namentlich bezüglich der Temperaturmessung angeben, die anzubringen ich vortheilhaft erachtete.

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente der geschlossene Schenkel *a*, Fig. 1, einer U-förmigen Röhre von 15 mm lichtem Durchmesser, deren offener und längerer Schenkel *b* in den Hahn β endigte. An das untere Ende von *a* setzte sich eine enge Röhre *c* an, die ebenfalls durch einen Hahn γ geschlossen werden konnte. Auf die Röhren *a* und *b* war eine Millimetertheilung geätzt. In diesen Apparat wurde zunächst so viel Quecksilber gegossen, als zur Ausfüllung der Röhren *a* und *c* und eines kleinen Theiles von *b* nöthig war. Dann wurde *c* mit einem Trockenapparat und *b* mit einer Saugpumpe verbunden. Sobald die letztere in Thätigkeit gesetzt wird, streicht trockene Luft durch die ganze Quecksilbermasse, die hierbei in der Röhre *b* steht; und indem man gleichzeitig den Apparat mit einem Bunsen'schen Brenner erwärmt, entfernt man in kurzer Zeit die letzten Spuren von Feuchtigkeit. Sodann bewirkt man durch Neigen des Apparates, dass *a* sich vollständig mit Quecksilber füllt. Um allenfalls noch zwischen Glaswand und Quecksilber haftende, äusserst kleine Luftbläschen zu entfernen, liess man durch Neigen das Quecksilber in *c* bis an den Hahn γ steigen, schloss diesen, verband *b* mit der Quecksilberluftpumpe, evacuirte so vollständig als möglich und schloss hierauf den Hahn β ebenfalls ab. Durch Neigen und Bewegen des Apparates wurden die Wände desselben mit Quecksilber abgespült. Füllte man nun durch Neigen des Apparates wieder den Schenkel *a* und richtete den Apparat auf, so stand nicht, wie zu erwarten war, das Quecksilber in *a* und *b* gleich hoch; (die Spuren von Luft, die in *b* sind, sind zu unbedeutend, um durch eine Niveaudifferenz in *a* und *b* gemessen werden zu können;) das Quecksilber sank in dem Schenkel *a*

nicht, sondern haftete[1]), was nur geschieht, wenn auch die letzten Spuren von Luft entfernt sind. Eine Quecksilbersäule von 50 mm Länge haftete durch ihre Adhäsion in *a* so fest, dass ich den Apparat bequem hin und her tragen konnte, ohne dass das Quecksilber herabfiel, was durch Aufstossen des Apparates bewirkt wurde. Wurde durch β dann wieder vorsichtig Luft eingelassen, so konnte im Schenkel *a* auch nicht die geringste Spur von Luft bemerkt werden. Nunmehr wurde die zu untersuchende Flüssigkeit in *c* mittelst einer feinen Pipette, die bis zur Oberfläche des Quecksilbers in *c* reichte (der Hahnkörper wurde so lange entfernt), eingefüllt, und durch Neigen des Apparates liess man dieselbe bis zum Hahn γ steigen, der dann geschlossen wurde. Dann wurde β mit der Quecksilberluftpumpe verbunden und *b* genügend evacuirt. Die Flüssigkeit sinkt dann in *c*, und über ihr bildet sich ein luftverdünnter Raum, der sich rasch mit der in der Flüssigkeit gelösten Luft füllt. Durch leichtes Erwärmen kann man den Vorgang beschleunigen. Wurde diese Operation einige mal wiederholt, so war die Flüssigkeit so luftfrei, dass ich dieselbe in *c* auf etwa 70—80° erhitzen konnte, ohne dass sie sich durch Sieden theilte, trotzdem der Druck der Luft über ihr beinahe 0 war. Freilich trennt sich bei dieser Operation ein Theil der Flüssigkeit in Dampfform, aber die Menge derselben ist so gering, dass sich ihre Zusammensetzung nicht merklich ändert. Endlich erwärmt man leicht den über der Flüssigkeit befindlichen Raum so lange, bis durch den Druck der Gase die gewünschte Menge der Versuchssubstanz nach *a* hinübergetrieben ist. Der Rest wird aus *c* durch vorsichtiges Neigen des Apparates herausgegossen, und wenn das Quecksilber bis zum Hahn γ gestiegen ist, dieser geschlossen. Die auf diese Weise nach *a* gebrachte Flüssigkeit ist so luftfrei, dass sie nebst dem Quecksilber in *a* nicht sinkt, wenn *b* evacuirt wird, sondern haftet. Trug die Flüssigkeit eine Quecksilbersäule von 100 mm, und war *b* aufs sorgfältigste evacuirt, so haftete sie so fest,

1) Ueber das Haften des Quecksilbers siehe Moser, Pogg. Ann. 160. p. 138. 1877.

dass sie trotz des heftigsten Schüttelns des Apparates nicht vom Glase losriss, und das Quecksilber nicht von der Flüssigkeit. Das einzige Mittel, die Flüssigkeit in *a* zum Sinken zu bringen, war dann, den Apparat ausgepumpt sich selbst zu überlassen. Nach Verlauf von $^1/_4$ — 2 Stunden sank die Flüssigkeit von selbst. Selten haftete sie länger; ein einziges mal beobachtete ich eine 30-procentige $CaCl_2$ 6aq-Lösung, die 24 Stunden haftete. 21 Stunden trug sie eine Quecksilbersäule von 50 mm, dann wurde *b* vollständig evacuirt, sodass die getragene Quecksilbersäule 100 mm betrug; nach drei Stunden fiel sie von selbst ab.

Mochte die Flüssigkeit aber noch so fest gehaftet haben, stets zeigte sich, wenn in *b* wieder Luft zugelassen wurde, über der Flüssigkeit ein kleines, oft nur mikroskopisches Luftbläschen, das nach kurzer Zeit wieder von der Flüssigkeit absorbirt wurde. Dies gänzlich zum Verschwinden zu bringen, ist mir nicht gelungen. Der Apparat ist nun für den Versuch vorbereitet. Er wird in verticaler Stellung fixirt, *b* mittelst einer T-Röhre einerseits mit der Quecksilberpumpe, andererseits mit einem offenen Manometer verbunden. Der eine Schenkel des letzteren liess sich vor einer Spiegelscala verschieben. Alle Verbindungen waren ausschliesslich aus Glas gefertigt, indem die betreffenden Glasröhren direct aneinander geschmolzen oder durch Schliffe aneinander gefügt waren. Die nöthige Beweglichkeit wurde den einzelnen Theilen durch eingeschaltete Glasfedern gestattet.

Das Röhrensystem *a b c*, das auf eine constante und messbare Temperatur gebracht werden sollte, tauchte etwa zur halben Länge in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von 4,5 l Inhalt, das auf einem Sandbade stand und durch einen Zinkdeckel geschlossen war. Dieser hatte sieben Oeffnungen für die Röhren *b* und *c*, für zwei Thermometer, für ein Glasrohr, dessen Zweck gleich angegeben werden soll, und gestattete der aus Glasröhren gebogenen Rührvorrichtung den Durchgang. Letztere wurde durch einen Wassermotor getrieben und machte in den niederen Temperaturen 60, in den höheren bis 100 Doppelgänge in der Minute.

Um die beim Ablesen der Quecksilberstände störenden kleinen Erschütterungen, welche die Rührer verursachten, zu beseitigen, konnten durch Zug an einer Schnur dieselben arretirt und nach geschehener Ablesung wieder freigegeben werden.

Von den Thermometern hing eines unmittelbar neben *a*, das andere nahe der Wand des Becherglases. Beides waren in Fünftelgrade getheilte Geissler'sche Normalthermometer und von mir nach einer Methode von Thiesen mittelst neun Fäden aufs sorgfältigste kalibrirt worden. Ihre maximal — deprimirten[1]) Null- und Siedepunkte wurden von Zeit zu Zeit untersucht, ihr zeitiger[1]) Nullpunkt aber vor jeder Beobachtungsreihe bestimmt. Die bei diesen Thermometern unbedeutenden Correctionen auf Luftthermometer wurden gemäss den Untersuchungen der Berliner Aichungscommission[2]) vorgenommen. Sie betragen bei:

10	15	20	25	30	35	40	54	73	82°
−0,03	−0,07	−0,11	−0,12	−0,12	−0,10	−0,08	−0,04	−0,06	+0,04

wobei für dazwischen liegende Werthe geradlinig interpolirt wurde. Die Thermometer waren bis zum Theilstrich 75 mit Wasser oder Wasserdampf umgeben, es blieb also noch die sogenannte Fadencorrection anzubringen. Diese wird gewöhnlich so gefunden, dass in mittlerer Höhe der herausragenden Quecksilbersäule die Kugel eines zweiten Thermometers angebracht wird, welche die mittlere Temperatur des Fadens angibt. Bei den Einschlussthermometern ist dieses Verfahren aber nicht anwendbar, denn es ist klar, dass in dem Einschlussrohr eine andere Temperatur herrscht, als ausserhalb desselben. Um die Temperatur für die Fadencorrection zu finden, wurde folgendermassen verfahren: Ein unten geschlossenes Glasrohr *a* von der gleichen Länge und Weite, wie das Einschlussrohr des Thermometers hing bis zur gleichen Stelle wie letzteres ebenfalls im Wasserbad. Oben war das-

1) Ueber die Behandlung der Thermometer bezüglich ihrer Fixpunkte siehe Pernet, Zschr. f. Meteorologie. 14. p. 130, 206. 1879.

2) Grunmach, Metronomische Beiträge. Herausgegeben von der Berliner Aichungscommission. Nr. 3. 1881. p. 54.

selbe durch ein Stückchen Kautschuk geschlossen, welches ein Baudin'sches Thermometer mit langem Quecksilbergefäss durchliess. Dies befand sich in *a* stets in derselben Höhe, wie der mittlere Theil des zu corrigirenden Fadens und musste demnach die Temperatur desselben genügend genau angeben. Diese Temperatur wurde stets $20-25^0$ kleiner gefunden, als die Temperatur des Wasserbades. Sie wurde aber stets nur 20^0 kleiner angenommen, da die Temperatur des Quecksilberfadens des Geissler'schen Thermometers durch Leitung im Glas und Quecksilber etwas erhöht wird. Die grösste, so anzubringende Correction betrug $0{,}08^0$, während sie bei der Regnault'schen Arbeit über die Dampfspannung des Wasserdampfes $0{,}35^0$ beträgt. Bei den Normalthermometern wurde unmittelbar vor und nach jeder Ablesung des Quecksilberstandes im Manometer *b*, *c* abgelesen, und die Rührvorrichtung functionirte so vorzüglich, dass selbst in den höchsten Temperaturen die Differenzen der vier Ablesungen $0{,}05^0$ selten erreichte. Aus den vier Ablesungen wurde dann das Mittel genommen.

Becherglas, Sandbad und Brenner waren nochmals mit einer Papphülse umgeben, an welcher sich an zwei gegenüberliegenden Stellen durch Glasplatten verschlossene Oeffnungen befanden. Man erwärmte das Bad auf eine Temperatur, die nur wenige Grade unterhalb der gewünschten lag, und drehte, falls dieselbe kleiner als 70^0 war, den Brenner vollständig ab, während man anderenfalls eine kleine Flamme brennen liess. Die Temperatur stieg dann mit abnehmender Geschwindigkeit weiter und erreichte nach einiger Zeit ein Maximum, auf welchem sie sich für die zur Beobachtung nöthigen Zeit, wozu selten mehr als $1-1^1/_2$ Minuten erforderlich waren, vollständig constant erhielt.

Die gesuchte Dampfspannung berechnet sich wie bei Magnus aus dem Barometerstand, der Höhendifferenz der Quecksilberkuppen in den beiden Schenkeln des Manometers und in den Röhren *a* und *b*. Als Barometer diente das Normalbarometer des hiesigen physikalischen Instituts; seine Scala, ebenso die Spiegelscala des Manometers und die Millimetertheilung auf den Röhren *a* und *b* waren mit einem

Normalmaassstab verglichen. Eine Correction, die Capillardepression der Quecksilberkuppen in *a* und *b* betreffend, wurde nicht vorgenommen, da die Durchmesser von *a* und *b* gleich gross (15 mm) waren.

Um in niederen Temperaturen die Ermittelung des äusseren Druckes zu umgehen, wurde der Schenkel *b* mittelst der Quecksilberluftpumpe aufs sorgfältigste evacuirt und mittelst Phosphorsäureanhydrid ausgetrocknet. Manometer und Barometer zeigten dann vollständig gleichen Stand, und konnte der äussere Druck demnach = 0 angenommen werden. Der Stand der Quecksilberkuppen in *a* und *b* wurde durch ein Fernrohr direct auf der aufgeätzten Theilung abgelesen, was, wie ich später zeigen werde, grosse Vortheile vor einer kathetometrischen Ablesung bietet. Die Lage der beiden Theilungen gegeneinander aber wurde, ehe der Apparat mit Becherglas und Hülle umgeben war, mittelst des Kathetometers bestimmt. Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gab dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung der Thermometer gewährt. Doch machte ich in höheren Temperaturen auch die Erfahrung von Regnault[1]), der über den Stand der Quecksilberkuppe, die ihm den Druck angibt, schreibt: „Sie oscillirt fast immer ein wenig, aber diese Bewegung hat nur eine sehr kleine Amplitude, welche $^1/_{10}$ mm[2]) nicht übersteigt, wenn man das Feuer unter der Retorte passend regulirt. Der Beobachter verfolgte den Meniscus unter dem Faden des Fernrohrs des Kathetometers und es war ihm leicht, diesen Meniscus zu fixiren, wenn er absolut stabil war; der Stand, welchen dann der Meniscus einnahm, war gewöhnlich der mittlere zwischen den äussersten Stellungen, welche er während dieser sehr kleinen Schwingungen erreichte."

Eine Lampe gestattete das Ablesen im durchfallenden Lichte; zwischen derselben und dem Wasserbade war eine

1) Regnault, Mém de l'acad. de France. 21. p. 516.

2) Bei meinen Beobachtungen betrugen diese Oscillationen bis 0,5 mm.

Alaunlösung eingeschaltet, um eine erwärmende Wirkung, die in niederen Temperaturen bemerkbar war, zu beseitigen. Ferner waren die Hähne β und γ des Apparates mit Filtrirpapier umwickelt, das öfters mit kaltem Wasser benetzt wurde, um ein Schmelzen des Hahnfettes und Undichtwerden zu verhüten. Von Zeit zu Zeit wurden mit dem Apparat Messungen an reinem Wasser zur Controlle vorgenommen. Ich unterlasse es, die Fehlergrenze der Methode zu berechnen; dies wäre werthlos. Während z. B. Wüllner[1]) zu dem Schlusse kommt: „so erhalten wir als Summe dieser Fehler 0,35 mm, ein Fehler, der in Temperaturen unter 40° C. kaum überschritten wird", so ergeben die von ihm angeführten Messungen an reinem Wasser unter diesen Temperaturen folgende Differenz von den Zahlen von Magnus, die Wüllner selbst für sehr zuverlässig hält:

t	P		d
	Wüllner	Magnus	
19,9°	16,69	17,28	−0,59
24,2	22,25	22,48	−0,23
29,9	30,66	31,40	−0,74
35,0	41,49	41,89	−0,40

Das einzige Mittel, ein sicheres Kriterium für die Genauigkeit der Methode zu finden, ist, Messungen der Dampfspannung über reinem Wasser anzustellen und die Werthe mit den von Regnault und Magnus gefundenen zu vergleichen.

§ 3. Messungen der Dampfspannung über reinem Wasser.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden verschiedene Füllungen des Apparates mit reinem Wasser vorgenommen und die Dampfspannung desselben gemessen. Das Ergebniss dieser Messungen ist in folgender Tabelle zusammengestellt. t bedeutet die Beobachtungstemperatur, die P in der zweiten Columne sind die aus der Interpolationsformel von Magnus berechneten Dampfspannungen, die mit den von Regnault berechneten beinahe identisch sind; die P in der dritten Columne sind die von mir direct

1) Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 550. 1858.

beobachteten Dampfspannungen, während die vierte Columne die Differenzen der beiden P angeben.

t	P Magnus	P beob.	d	t	P Magnus	P beob.	d
12,00	10,42	10,35	+0,07	60,32	150,83	150,8	+0,03
12,80	10,99	11,05	−0,06	62,85	169,15	169,25	−0,10
18,31	15,55	15,65	−0,10	*65,05	187,02	187,0	−0,28
*18,86	16,20	16,5	−0,30	65,15	187,83	189,0	−1,17
21,08	18,59	18,65	−0,06	*66,10	196,08	194,75	+1,33
*22,19	19,90	19,6	+0,30	66,24	197,81	197,3	+0,51
25,44	24,21	24,0	+0,21	66,93	194,10	194,5	−0,43
26,13	25,23	25,25	−0,02	70,87	241,54	240,3	+1,24
26,50	25,79	25,9	−0,11	71,90	252,46	250,9	+1,56
26,58	25,91	26,1	−0,19	*72,27	255,49	256,5	−1,01
30,68	32,86	32,8	+0,06	*72,37	256,59	256,8	−0,21
33,24	37,99	38,4	−0,41	75,50	294,04	293,15	+0,89
*34,50	40,73	40,8	−0,07	75,52	294,28	293,2	+1,08
36,74	46,10	45,95	+0,15	75,89	298,82	298,4	+0,47
37,88	49,06	49,2	−0,14	80,05	362,02	361,7	+0,52
40,60	56,80	56,4	+0,40	*81,92	382,49	382,2	+0,29
41,80	60,48	61,0	−0,52	85,30	437,38	436,6	+1,08
*49,82	90,07	89,7	+0,37	85,44	439,71	438,8	+0,91
50,05	91,99	91,7	+0,29	*85,84	466,79	447,1	−0,31
*53,24	107,83	108,3	−0,53	89,59	516,41	515,2	+1,21
55,67	121,22	121,3	−0,08	90,50	534,95	535,85	−1,10
59,94	148,17	147,7	+0,47	*95,85	654,68	653,5	+1,18

Man sieht, dass die angewandte Methode gut ist. Die Differenzen zwischen den von Magnus berechneten und von mir beobachteten Dampfspannungen sind kaum grösser, als diejenigen zwischen den von Regnault in seiner grossen Arbeit über die Dampfspannungen des Wassers interpolirten und direct beobachteten Werthen und bedeutend kleiner als die entsprechenden Differenzen bei Magnus, wo sie in niederen Temperaturen 0,6 — 1 mm betragen und in höheren Temperaturen bis auf 5 — 6 mm steigen.

Durch diese gute Uebereinstimmung bewogen, gab ich mir die Mühe, aus den zwölf mit * bezeichneten Beobachtungen die Constanten der Magnus'schen Interpolationsformel nach der Methode der kleinsten Quadrate nochmals zu berechnen. Ich wählte diese und nicht die Formel von Regnault, weil sie ungleich handlicher ist und ein bequemes logarithmisches Rechnen gestattet. Die von Magnus benutzte Formel ist:

$$P = a\,10^{\frac{bt}{c+t}},$$

worin:

$$a = 4{,}525, \quad b = 7{,}4475, \quad c = 234{,}69 \text{ ist.}$$

Was die Constante a[1]) betrifft, so unterliess ich, wie es auch Magnus gethan hat, ihre Bestimmung durch Rechnung. Sie wurde von Magnus als Mittelwerth einer Reihe Versuche zu 4,525 mm bestimmt, während sie nach Regnault 4,600 beträgt. Da beide Zahlen so nahe übereinstimmen, verzichtete ich auf eine nochmalige Bestimmung und nahm für a das arithmetische Mittel aus beiden $a = 4{,}5625$. Bei einer nochmaligen Berechnung der Regnault'schen Formel fand Broch[2]) $a = 4{,}5687$.

Es ergab sich durch meine Rechnung:

$$b = 7{,}477\,37, \qquad c = 236{,}57.$$

Ich gebe in der folgenden Tabelle von 10 zu 10° die aus der Regnault'schen, Magnus'schen und meiner Interpolationsformel berechneten Dampfspannungen wieder, nebst den Differenzen der aus den verschiedenen Formeln berechneten Zahlen.

t	Regnault	E	Magnus	$M-R$	$M-E$	$R-E$
0°	4,600	4,5625	4,525	−0,075	−0,040	+0,037
10	9,165	9,172	9,126	−0,039	−0,046	−0,008
20	17,391	17,461	17,396	+0,005	−0,065	−0,070
30	31,548	31,675	31,602	+0,054	−0,073	−0,127
40	54,906	55,035	54,969	−0,063	−0,066	−0,129
50	91,982	92,010	91,965	−0,017	−0,045	−0,028
60	148,791	148,581	148,579	−0,212	−0,002	+0,210
70	233,091	232,558	232,606	−0,485	+0,048	+0,533
80	354,643	353,894	353,926	−0,717	+0,032	+0,749
90	525,450	524,693	524,775	−0,675	+0,082	+0,757
100	760,000	760,000	760,000	0,000	0,000	0,000

Wie man sieht, weichen die von mir berechneten Dampfspannungen von den Regnault'schen Zahlen kaum mehr ab, als diejenigen von Magnus, während die Uebereinstim-

1) a bedeutet, wie leicht ersichtlich, die Dampfspannung bei 0°.

2) Broch, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. T. A. 33. 1881.

mung mit Magnus eine beinahe vollständige ist. Diese bessere Uebereinstimmung mit den Zahlen von Magnus kann einen dreifachen Grund haben; sie kann bewirkt sein durch die zufällige Wahl der zur Berechnung benutzten Beobachtungen, kann auch durch die nämliche Form der Interpolationsformel verursacht sein, und schliesslich dadurch, dass sich die Temperaturangaben von Magnus und mir auf das Luftthermometer beziehen, während Regnault bei Temperaturen unter 100° die Angaben seines Quecksilberthermometers zu reduciren unterliess. In niederen Temperaturen liegen meine Zahlen durchwegs etwas höher, als die von Magnus und Regnault berechneten; ich möchte sie aber trotzdem nicht für weniger genau halten. Vergleichen wir in der Arbeit von Magnus die von ihm berechnete und beobachtete Dampfspannungscurve, so finden wir, dass letztere in den niederen Temperaturen beträchtlich höher liegt, als erstere; die Summe der Plusabweichungen überwiegt bei weitem. Es sollten demnach die berechneten Zahlen in niederen Temperaturen etwas grösser sein, sich den meinen nähern.

Regnault hingegen unterliess es, bei Temperaturen unter 100° die Angaben seiner Quecksilberthermometer auf Luftthermometer zu reduciren. Würden die von mir hierfür benutzten Reductionszahlen auch für die Thermometer von Regnault gelten, so müssten gerade in den Temperaturen von 20—40° die Angaben derselben um etwa 0,1° erniedrigt werden. Da nun in diesem Temperaturintervall 0,1° ungefähr 0,1 mm Dampfspannungsdifferenz entspricht, so würde sich diese ungefähr um 0,1 mm erhöhen und mit den meinen vollständig übereinstimmen.

Es gibt noch eine Ursache, welche einen Unterschied in den drei berechneten Curven bewirken könnte. Durch Quecksilbersäulen wird die Kraft der Dampfspannung nicht in absolutem, sondern in Gravitationsmaass gemessen. Eine Reduction auf ersteres wurde nicht vorgenommen. Doch ist der Unterschied in der geographischen Breite von Paris, Berlin und Strassburg zu gering, um dadurch, namentlich bei den in niederen Temperaturen kleinen Quecksilbersäulen einen zu beobachtenden Einfluss auszuüben.

Da in meinen Messungen der Dampfspannung von Salzlösungen die nämliche Methode und die gleichen Thermometer benutzt wurden, so hielt ich es für zweckmässig, der weiteren Berechnung der Dampfspannungsverminderungen die von mir gefundenen Wasserwerthe zu Grunde zu legen.

§ 4. Resultate der Beobachtung der Dampfspannung über Salzlösungen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Salzmengen wurden in 100 Theilen Wasser gelöst. Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt:

Ein Kölbchen wurde leer, nachdem eine gewisse Menge Salz hineingebracht war, nochmals gewogen und dann mittelst einer graduirten Pipette die gewünschte Wassermenge zugesetzt. Fläschchen plus Salz plus Wasser wurden darauf nochmals gewogen, und da sämmtliche Wägungen durch Schwingungsbeobachtungen bis auf 0,001 g ausgeführt waren, so konnte der Concentrationsgehalt der Lösung mit vollständiger Genauigkeit berechnet werden.

Die wasserfreien Salze wurden erst in einem Luftbade und Exsiccator sorgfältig getrocknet; den wasserhaltigen Kupfer- und Zinkvitriol liess ich fein zerrieben einige Tage an der Luft liegen. Nur bei Chlorcalcium musste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden. Wasserhaltiges Chlorcalcium wollte ich nicht anwenden, da der Gehalt an Krystallwasser wechselnd ist, und das wasserfreie Salz anzuwenden ging nicht, da dasselbe durch vorhandenes basisches Salz stets trübe Lösungen lieferte. Es wurde daher folgendermassen verfahren: Eine Lösung von möglichst reinem Chlorcalcium wurde zur vollständigen Reinigung mit Ammoniak und Chlorammonium behandelt und das vorhandene Calcium mit kohlensaurem Ammon als kohlensaurer Kalk ausgefällt, der sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wurde. Die zur Verwendung kommende Menge desselben wurde dann abgewogen, in reiner Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade vorsichtig abgedampft und der Rückstand auf die oben beschriebene Weise in Wasser gelöst. Aus der ange-

wendeten Menge kohlensauren Kalkes konnte die Menge des in Lösung vorhandenen wasserfreien Chlorcalciums berechnet werden, und ich erhielt so eine vollständig klare, neutral reagirende Lösung von genau berechenbarer Concentration. Da der Apparat bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gefüllt werden musste, so konnte ich keine stärkeren Salzlösungen untersuchen, als bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte.

Auf eine Untersuchung der Lösungen von Ammoniaksalzen wurde verzichtet, da sich dieselben, wie Fittig gezeigt hat, in wässeriger Lösung stets dissociiren.

In den Tabellen bedeuten:

t die Temperatur;

P die für diese Temperatur aus meiner Interpolationsformel berechneten Dampfdrucke über reinem Wasser;

p in der dritten Columne ist die von mir beobachtete,

p in der vierten Columne die auf eine später anzuführende Weise von mir berechnete Dampfspannung über der betreffenden Salzlösung;

d gibt die Differenz an zwischen p berechnet und p beobachtet;

v ist die berechnete Dampfspannungsverminderung, $P-p$ berechnet;

λ ist der Quotient p beob./P;

$\mu = \frac{(P-p \text{ beob.}) \cdot 1000}{P \cdot s}$, wo s der über jeder Tabelle verzeichnete Gehalt an Salz auf 100 Theile Wasser ist.

1) 5,067 NaCl.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
18,92	16,32	15,8	15,80	0,00	0,52	0,968	6,28
25,44	24,28	23,4	23,49	−0,09	0,79	0,963	7,15
30,18	31,91	31,8	30,87	−0,07	1,04	0,965	6,86
36,56	45,71	44,3	44,23	+0,07	1,48	0,969	6,08
40,88	57,67	55,55	55,80	−0,25	1,87	0,963	7,25
44,92	71,19	69,5	68,88	+0,62	2,31	0,976	4,68
49,69	90,61	87,3	87,66	−0,36	2,95	0,963	7,20
55,09	117,91	113,6	114,08	−0,48	3,83	0,963	7,21
60,09	149,21	144,7	144,35	+0,35	4,86	0,969	5,96
64,58	183,10	177,9	177,14	+0,76	5,96	0,971	5,60
70,85	241,26	234,3	233,41	+0,89	7,85	0,971	5,69
75,86	298,37	289,7	288,67	+1,03	9,70	0,971	5,73
82,33	388,71	367,2	367,07	+0,13	11,64	0,967	6,35
85,99	449,34	434,41	434,72	−0,31	14,62	0,966	6,53
91,36	552,55	534,2	534,77	−0,55	17,78	0,966	6,55
					berechnet	0,967	6,42

2) 10,096 NaCl.

18,11	15,52	14,65	14,52	+0,13	1,00	0,943	5,55
25,48	24,34	22,9	22,77	+0,13	1,57	0,940	5,86
29,58	30,92	29,15	28,93	+0,22	1,99	0,942	5,67
35,25	42,55	40,0	39,81	+0,19	2,55	0,940	5,93
40,87	57,64	54,1	53,98	+0,17	3,71	0,938	6,08
43,63	66,60	62,5	62,32	+0,18	4,10	0,938	6,09
50,36	93,66	87,0	87,64	−0,64	6,02	0,928	7,04
54,71	115,78	108,45	108,33	+0,12	7,45	0,936	6,27
60,43	151,56	141,8	141,81	−0,01	9,75	0,935	6,37
64,52	182,60	170,2	170,85	−0,65	11,75	0,932	6,72
70,15	234,07	218,3	219,00	−0,70	15,07	0,932	6,67
74,55	282,43	264,4	264,25	+0,15	18,18	0,936	6,32
80,68	363,73	340,4	340,31	+0,09	23,42	0,935	6,35
90,87	542,37	506,8	507,45	−1,65	34,92	0,934	6,49
					berechnet	0,935	6,37

3) 14,705 NaCl.

13,99	11,91	10,9	10,81	+0,09	1,10	0,915	5,75
23,93	22,19	20,3	20,10	+0,20	2,09	0,914	5,79
28,38	28,85	26,1	26,14	−0,04	2,71	0,906	6,38
35,01	41,99	38,0	38,04	−0,04	3,95	0,905	6,46
38,83	51,70	46,8	46,84	−0,04	4,86	0,905	6,44
45,94	75,01	68,3	67,96	+0,34	7,05	0,910	6,08
49,19	88,38	79,9	80,07	−0,17	8,31	0,904	6,49
55,23	118,71	107,8	107,55	+0,25	11,16	0,908	6,25
57,20	130,35	118,5	118,10	+0,40	11,95	0,909	6,18
70,38	236,42	215,15	214,20	+0,95	22,22	0,909	6,13
75,73	296,76	269,3	268,85	+0,45	27,91	0,907	6,29
80,45	360,36	325,7	326,48	−0,78	33,88	0,903	6,54
85,53	441,30	400,4	399,81	+0,59	41,49	0,907	6,30
90,66	538,06	487,05	487,48	−0,43	50,58	0,905	6,44
95,19	637,74	577,8	577,79	+0,01	59,95	0,906	6,39
					berechnet	0,906	6,39

4) 20,081 NaCl.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
19,14	16,55	14,35	14,38	−0,03	2,17	0,867	6,61
25,54	24,42	21,3	21,22	+0,08	3,20	0,872	6,86
32,07	35,62	31,05	30,96	+0,09	4,66	0,871	6,40
35,28	42,62	37,1	37,03	+0,07	5,59	0,870	6,48
41,24	58,78	51,25	51,07	+0,18	7,71	0,871	6,38
44,69	70,36	61,5	61,12	+0,38	9,24	0,884	6,27
50,00	92,01	79,6	79,93	−0,33	11,68	0,865	6,71
54,49	114,57	99,4	99,53	−0,13	15,04	0,867	6,59
59,99	148,52	129,7	129,02	+0,68	19,50	0,873	6,31
64,43	181,87	158,1	158,00	+0,10	23,87	0,869	6,50
69,37	226,28	196,7	196,58	+0,12	29,70	0,869	6,51
74,59	282,91	246,2	245,78	+0,42	37,13	0,870	6,46
79,50	346,71	300,3	301,20	−0,97	45,51	0,866	6,66
84,12	417,44	361,8	362,65	−0,85	54,79	0,866	6,63
89,72	519,12	449,7	450,98	−1,28	68,14	0,866	6,65
95,12	636,09	553,4	552,61	+0,79	83,48	0,870	6,47
					berechnet	0,868	6,58

5) 26,636 NaCl.

21,08	18,61	15,35	15,25	+0,10	3,36	0,824	6,57
25,59	24,50	20,1	20,08	+0,02	4,42	0,820	6,74
30,16	31,97	26,3	26,20	+0,10	5,77	0,822	6,65
35,61	43,40	35,5	35,57	−0,07	7,83	0,818	6,88
39,78	54,39	44,5	44,58	−0,08	9,81	0,818	6,82
45,92	74,93	61,5	61,42	+0,08	13,51	0,820	6,72
49,42	89,40	73,25	73,28	−0,03	16,12	0,819	6,78
55,35	119,39	97,5	97,86	−0,36	21,53	0,814	6,88
60,16	149,69	122,25	122,70	−0,45	26,99	0,816	6,87
64,00	178,38	146,3	146,21	+0,09	32,17	0,820	6,75
69,61	228,66	187,6	187,21	+0,18	41,45	0,820	6,74
76,00	300,12	246,3	246,00	+0,30	54,12	0,820	6,73
79,29	343,75	281,7	281,76	−0,06	61,99	0,819	6,77
85,40	439,06	359,45	359,88	−0,43	79,18	0,818	6,80
91,09	546,92	448,7	448,29	+0,50	98,63	0,820	6,72
95,47	644,38	526,8	528,17	−1,37	115,58	0,816	6,88
					berechnet	0,819	6,77

6) 30,086 NaCl.

19,45	16,88	13,4	13,37	+0,03	3,51	0,793	6,85
25,91	24,96	19,7	19,79	−0,09	5,17	0,789	7,00
30,56	32,71	26,0	25,93	+0,07	6,78	0,794	6,81
35,52	43,18	34,2	34,24	−0,04	8,94	0,792	6,91
39,82	54,51	43,2	43,21	−0,01	11,30	0,792	6,89
44,98	71,23	56,3	56,47	−0,17	14,76	0,790	6,96
50,64	94,97	74,9	75,29	−0,39	19,68	0,788	7,02
54,38	113,96	90,2	90,35	−0,15	23,76	0,791	6,92

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
60,04	148,86	117,2	118,01	−0,81	30,85	0,787	7,06
63,52	174,56	138,7	138,40	+0,30	36,16	0,794	6,82
71,78	251,10	199,3	199,02	+0,28	52,08	0,793	6,85
74,89	280,54	222,9	222,40	+0,50	58,14	0,794	6,82
79,64	348,69	277,65	276,46	+1,09	72,23	0,796	6,77
85,48	440,44	349,0	349,16	−0,16	91,28	0,792	6,90
90,37	532,15	422,45	421,87	+0,58	110,28	0,792	6,85
95,14	638,01	504,75	505,89	−1,14	132,12	0,791	6,94
					berechnet	0,792	6,88

7) 10,051 KCl.

21,68	19,36	18,7	18,52	+0,18	0,84	0,965	—
26,82	26,34	25,6	25,20	+0,40	1,14	0,971	—
28,68	29,36	28,8	28,08	+0,32	1,28	0,966	—
34,77	41,44	40,0	39,64	+0,36	1,80	0,965	—
40,20	55,63	53,3	53,22	+0,08	2,41	0,958	4,16
45,39	72,98	70,05	69,77	+0,23	3,16	0,960	3,92
49,02	87,63	83,7	83,83	−0,13	3,80	0,955	4,46
55,62	120,94	115,35	115,70	−0,35	5,24	0,953	4,59
59,78	147,08	140,2	140,71	−0,51	6,37	0,953	4,65
64,84	185,25	176,2	177,22	−1,02	8,03	0,951	4,86
68,42	217,09	208,0	207,69	+0,31	9,40	0,958	4,16
74,68	283,98	271,8	271,68	+0,12	12,30	0,957	4,26
80,00	353,84	338,1	338,51	−0,41	15,33	0,955	4,42
84,30	420,42	401,5	402,21	−0,71	18,21	0,955	4,47
90,02	525,10	502,3	502,36	−0,06	22,74	0,956	4,32
94,88	630,46	603,8	603,15	+0,15	27,31	0,956	4,28
					berechnet	0,956	4,30

8) 20,040 KCl.

14,18	12,08	11,15	10,99	+0,16	1,09	0,923	3,84
25,59	24,50	22,15	22,28	−0,13	2,22	0,904	4,78
29,69	31,12	28,4	28,31	+0,09	2,81	0,912	4,36
33,69	39,02	35,8	35,50	+0,30	3,52	0,917	4,11
40,46	56,39	51,3	51,31	−0,01	5,08	0,909	4,50
44,26	68,81	62,5	62,60	−0,10	6,21	0,908	4,57
49,67	90,51	83,1	82,35	+0,75	8,16	0,918	4,08
52,98	106,50	96,9	96,89	+0,01	9,61	0,908	4,49
60,93	155,11	140,7	141,11	−0,41	14,00	0,907	4,63
64,10	179,19	163,9	163,05	+0,85	16,14	0,914	4,25
68,92	221,89	201,05	201,87	−0,82	20,02	0,906	4,68
77,18	315,12	287,5	256,68	+0,82	29,44	0,912	4,37
80,05	354,69	323,5	322,69	+0,81	32,00	0,912	4,38
85,35	438,19	399,8	398,65	+0,65	39,54	0,911	4,42
90,09	526,50	478,7	478,99	−0,29	47,51	0,909	4,53
94,74	627,19	570,1	570,60	−0,50	56,59	0,909	4,54
					berechnet	0,909	4,50

9) 30,009 KCl.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
15,50	13,15	11,65	11,40	+0,25	1,75	0,884	3,85
19,30	16,72	14,75	14,49	+0,26	2,23	0,882	3,92
24,95	23,58	20,5	20,44	+0,06	3,14	0,869	4,35
30,36	32,33	28,15	28,03	+0,12	4,30	0,870	4,30
34,58	41,00	35,75	35,54	+0,21	6,21	0,872	4,26
39,88	54,69	47,45	47,40	+0,05	7,29	0,867	4,41
45,57	73,61	63,8	63,81	−0,01	9,80	0,866	4,44
51,17	96,80	84,4	83,91	+0,49	12,89	0,871	4,26
55,26	118,88	103,0	103,05	−0,05	15,83	0,866	4,45
60,00	148,59	128,9	128,80	+0,10	19,79	0,867	4,41
65,74	192,85	167,3	167,17	+0,13	25,68	0,867	4,41
70,30	235,60	204,2	204,23	−0,03	31,37	0,866	4,44
76,68	308,73	268,15	267,62	+0,58	41,11	0,868	4,38
80,68	363,73	315,0	315,30	−0,30	48,43	0,866	4,46
85,08	433,56	376,1	375,83	+0,27	57,73	0,867	4,41
90,94	543,82	471,5	471,41	+0,11	72,41	0,867	4,43
95,00	633,29	548,1	548,95	−0,85	84,34	0,865	4,48
					berechnet	0,866	4,43

10) 9,976 $NaNO_3$.

19,40	16,82	16,1	16,10	±0,00	0,72	0,957	4,29
24,40	22,82	21,75	21,83	−0,08	0,99	0,953	4,70
30,31	32,24	31,0	30,85	+0,15	1,39	0,961	3,85
36,20	44,82	42,95	42,86	+0,09	1,96	0,958	4,18
40,72	57,18	54,55	54,71	−0,16	2,47	0,954	4,61
45,70	74,10	70,5	70,91	−0,41	3,19	0,951	4,87
50,74	95,44	91,0	91,32	−0,32	4,12	0,953	4,66
55,74	121,63	116,45	116,38	+0,07	5,25	0,957	4,26
60,61	152,83	145,9	146,24	−0,34	6,59	0,954	4,54
65,21	188,34	180,05	180,21	−0,16	8,23	0,956	4,41
69,69	229,45	219,55	219,54	+0,01	9,91	0,956	4,32
76,19	302,50	289,45	289,44	+0,01	13,06	0,956	4,32
80,21	356,87	341,35	341,46	−0,11	15,41	0,956	4,36
					berechnet	0,956	4,32

11) 9,978 $NaNO_3$.

15,84	13,44	13,0	12,88	+0,12	0,56	0,967	3,28
20,38	17,88	17,15	17,18	+0,02	0,75	0,959	4,09
27,76	27,82	26,75	26,66	+0,09	1,16	0,961	3,85
30,60	32,78	31,25	31,41	−0,16	1,37	0,953	4,67
34,78	41,46	39,6	39,72	−0,12	1,74	0,955	4,48
41,33	59,05	56,55	56,58	−0,03	2,47	0,957	4,24
46,19	75,97	72,6	72,79	−0,19	3,18	0,955	4,44
51,37	98,44	94,15	94,33	−0,18	4,11	0,956	4,36
69,60	228,55	218,65	218,95	−0,30	9,60	0,956	4,34
77,07	313,76	300,25	300,63	−0,38	13,13	0,956	4,31
84,55	424,59	406,95	406,83	+0,12	17,76	0,958	4,16
90,41	532,96	512,4	510,66	+1,74	22,36	0,961	3,86
95,66	648,91	622,1	621,76	+0,34	27,15	0,958	4,14
					berechnet	0,958	4,19

12) 19,680 $NaNO_3$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
22,22	20,01	18,4	18,54	−0,14	1,47	0,919	4,08
25,70	24,65	22,75	22,84	−0,09	1,81	0,922	3,91
30,50	32,59	30,25	30,20	+0,05	2,39	0,928	3,64
35,10	42,20	39,2	39,09	+0,11	3,11	0,928	3,61
40,60	56,82	52,65	52,76	−0,37	4,06	0,924	3,72
46,38	76,71	70,1	71,07	−0,37	5,64	0,921	3,98
49,95	91,78	85,0	85,03	−0,03	6,75	0,926	3,75
55,25	119,09	110,0	110,08	−0,08	9,01	0,924	3,88
59,68	146,39	135,8	135,63	+0,17	10,76	0,927	3,67
65,70	192,51	178,15	178,35	−0,20	14,16	0,925	3,79
69,40	226,57	209,55	209,91	−0,36	16,66	0,924	3,81
74,79	285,29	264,25	264,32	−0,07	20,97	0,926	3,74
80,10	355,27	329,0	329,15	−0,15	26,12	0,926	3,75
85,47	440,26	407,75	407,89	−0,14	32,37	0,926	3,75
90,28	529,81	491,2	490,39	+0,81	38,92	0,928	3,65
95,24	638,92	592,9	591,94	+0,96	46,98	0,928	3,65
					berechnet	0,926	3,73

13) 41,75 $NaNO_3$.

20,50	18,01	15,5	15,38	+0,12	2,63	0,860	3,33
25,26	24,02	20,55	20,51	+0,04	3,51	0,855	3,46
30,00	31,67	27,0	27,05	−0,05	4,62	0,852	3,53
34,29	40,35	34,65	34,46	+0,19	5,89	0,858	3,38
35,32	42,71	36,65	36,48	+0,17	6,23	0,858	3,39
40,34	56,04	47,9	47,86	+0,04	8,18	0,854	3,47
45,48	73,10	62,2	62,57	−0,37	10,53	0,851	3,56
49,63	90,33	77,15	77,15	0,00	13,18	0,853	3,49
55,60	120,82	103,2	103,18	+0,02	17,64	0,854	3,49
59,91	147,96	126,5	126,35	+0,15	21,61	0,854	3,47
64,40	181,62	155,0	155,10	−0,10	26,51	0,853	3,51
69,81	230,65	196,6	196,97	−0,37	33,68	0,852	3,53
77,29	316,62	271,2	270,39	+0,83	46,23	0,856	3,43
80,79	365,35	312,0	312,0	0,00	53,35	0,853	3,49
85,30	437,34	373,4	373,46	−0,06	63,88	0,853	3,50
90,86	542,17	463,4	462,98	+0,42	79,19	0,854	3,48
95,03	633,97	542,6	541,38	+1,22	92,59	0,855	3,45
					berechnet	0,853	3,49

14) 60,099 $NaNO_3$.

19,58	17,01	13,6	13,63	−0,03	3,38	0,799	3,33
25,74	24,71	19,65	19,80	−0,15	4,91	0,795	3,40
31,29	34,09	27,2	27,31	−0,11	6,78	0,797	3,36
35,58	43,33	35,1	34,72	+0,38	8,61	0,810	3,16
40,41	56,25	45,3	45,07	+0,23	11,18	0,805	3,23
45,93	74,97	60,1	60,08	+0,02	14,89	0,801	3,30
49,88	91,46	73,3	73,29	+0,01	18,17	0,801	3,30
54,72	115,84	92,9	92,82	+0,08	23,02	0,802	3,29

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
59,47	144,80	116,2	116,04	+0,16	28,76	0,802	3,28
65,08	187,25	149,6	150,01	−0,41	37,24	0,798	3,34
71,11	243,97	195,6	193,50	+0,10	48,47	0,801	3,29
75,51	294,09	235,65	235,61	+0,04	58,48	0,801	3,30
80,40	359,63	287,3	288,17	−0,87	71,46	0,798	3,34
85,68	443,65	354,9	355,50	−0,60	88,15	0,800	3,32
90,51	535,00	427,5	428,69	−1,19	106,31	0,799	3,34
95,36	641,76	511,7	514,24	−2,54	127,52	0,797	3,37
					berechnet	0,801	3,30

15) 79,872 $NaNO_3$.

15,61	13,25	9,9	9,94	−0,04	3,31	0,747	3,16
20,23	17,71	13,4	13,30	+0,10	4,41	0,756	3,04
25,78	24,77	18,8	18,60	+0,20	6,17	0,759	3,01
31,73	34,95	26,5	26,24	+0,26	8,71	0,758	3,02
32,30	36,10	27,6	27,10	+0,50	9,00	0,764	2,94
40,93	57,82	43,9	43,40	+0,50	14,42	0,759	3,01
45,83	74,59	56,55	56,00	+0,55	18,59	0,758	3,02
51,63	99,61	75,5	74,78	+0,77	24,83	0,758	3,02
55,31	119,16	88,9	89,45	−0,55	29,71	0,746	3,17
60,52	152,20	114,4	114,25	+0,15	37,80	0,751	3,10
66,78	201,97	152,65	151,61	+1,04	50,36	0,756	3,04
71,52	248,32	186,25	186,40	−0,15	61,92	0,750	3,13
76,13	301,75	225,9	226,51	−0,61	75,24	0,748	3,14
80,72	364,25	272,1	273,42	−1,32	90,83	0,747	3,16
85,54	441,48	331,25	331,40	−0,15	110,08	0,750	3,12
90,18	528,32	395,8	396,58	−0,78	131,74	0,749	3,14
93,87	607,22	455,5	455,81	−0,31	151,41	0,750	3,12
					berechnet	0,750	3,12

16) 5,029 KNO_3.

15,14	13,13	12,75	12,92	−0,17	0,21	0,969	Die Berechnung von μ hat hier keinen Werth, da die v von der gleichen Grössenordnung sind, wie die d, die einzelnen μ also zu viel voneinander differiren.
20,05	17,51	17,6	17,23	+0,37	0,28	—	
24,55	23,01	22,75	22,64	+0,11	0,37	0,988	
31,54	35,58	34,40	34,02	+0,38	0,56	0,994	
34,20	40,15	39,7	39,49	+0,21	0,66	0,988	
41,11	58,37	57,75	57,42	+0,33	0,95	0,990	
44,61	70,06	69,2	68,93	+0,27	1,13	0,987	
50,39	93,81	92,0	92,28	−0,28	1,53	0,980	
55,18	118,45	116,8	116,50	+0,30	1,90	0,986	
60,92	155,03	153,7	152,52	+1,18	2,51	0,991	
63,68	175,82	174,3	172,99	+1,31	2,83	0,991	
71,20	244,92	240,9	240,94	−0,04	3,98	0,983	
76,22	302,88	298,4	297,96	+0,44	4,92	0,985	
79,55	347,41	341,6	341,77	−0,17	5,64	0,983	
85,70	427,12	420,1	420,18	−0,08	6,94	0,983	
91,85	562,88	554,6	553,74	+0,86	9,14	0,985	
95,16	637,03	625,4	626,68	−1,28	10,35	0,981	
					berechnet	0,983	3,22

17) 10,036 KNO_3.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
15,05	12,78	12,45	12,39	+0,06	0,39	0,974	2,57
19,59	17,02	16,9	16,50	+0,39	0,51	—	—
25,30	24,08	23,95	23,35	+0,60	0,73	—	—
29,10	30,08	29,65	29,16	+0,49	0,92	—	—
36,29	45,05	43,55	43,67	−0,12	1,38	0,966	3,31
40,85	57,42	55,9	55,68	+0,22	1,74	0,973	2,63
45,35	72,78	71,1	70,57	+0,53	2,21	0,976	2,30
50,25	93,16	90,7	90,33	+0,37	2,83	0,973	2,63
55,05	117,69	114,4	114,11	+0,29	3,58	0,972	2,78
59,91	147,97	143,7	143,47	+0,33	4,50	0,971	2,87
65,45	190,47	184,2	184,68	−0,48	5,79	0,967	3,28
69,88	229,27	223,9	222,31	+1,61	6,96	0,976	2,33
77,85	324,03	313,7	314,18	−0,48	9,85	0,968	3,17
79,42	345,58	335,0	335,07	−0,07	10,51	0,969	3,05
85,83	446,52	432,7	432,95	−0,25	13,57	0,969	3,08
90,47	534,79	516,7	518,54	−1,84	16,25	0,966	3,37
95,49	644,85	625,4	625,26	+0,14	19,59	0,969	3,00
					berechnet	0,969	3,08

18) 14,885 KNO_3.

19,11	16,52	15,7	15,80	−0,10	0,72	0,951	3,25
25,67	24,61	23,35	23,54	−0,19	1,07	0,948	3,43
29,77	31,26	29,65	29,90	−0,25	1,36	0,948	3,45
35,74	43,71	41,65	41,81	−0,16	1,90	0,952	3,16
39,99	55,01	52,6	52,62	−0,02	2,39	0,956	2,94
45,44	78,13	69,35	69,95	−0,60	3,18	0,948	3,47
51,00	96,67	92,3	92,47	−0,17	4,20	0,954	3,03
56,38	125,39	119,85	119,94	−0,09	5,45	0,955	2,96
61,14	156,61	149,6	149,80	−0,20	6,81	0,954	3,02
66,80	202,15	192,9	193,37	−0,47	8,78	0,954	3,07
70,27	235,29	224,45	225,07	−0,62	10,22	0,953	3,09
75,57	297,00	283,65	284,10	−1,10	12,90	0,955	3,02
80,25	357,88	342,4	342,33	+0,07	15,55	0,956	2,90
85,42	439,04	421,75	419,97	+1,78	19,07	0,960	2,64
90,05	525,69	503,4	502,86	+0,54	22,83	0,957	2,84
94,18	614,27	587,9	587,59	+0,31	26,68	0,957	2,88
					berechnet	0,956	2,91

19) 20,071 KNO_3.

12,20	10,61	10,0	10,02	−0,02	0,59	0,942	2,86
20,87	18,42	17,65	17,40	+0,25	1,02	0,958	2,08
25,86	24,89	23,7	23,50	+0,20	1,39	0,952	2,38
29,65	31,05	29,6	29,30	+0,30	1,75	0,953	2,32
34,88	41,69	39,8	39,35	+0,45	2,34	0,954	2,25
39,87	54,66	51,8	51,60	+0,20	3,06	0,948	2,61
45,18	72,15	68,2	68,10	+0,10	4,05	0,945	2,72
49,70	90,65	85,9	85,56	+0,34	5,09	0,947	2,61
54,74	115,95	110,1	109,45	+0,65	6,50	0,949	2,51

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
59,56	145,58	137,3	137,41	−0,11	8,17	0,943	2,83
65,81	193,46	183,7	182,59	+1,11	10,87	0,949	2,51
70,25	235,09	222,15	221,88	+0,27	13,21	0,945	2,74
73,86	274,33	259,1	258,93	+0,17	14,40	0,944	2,76
81,27	372,50	351,9	351,58	+0,32	20,92	0,944	2,75
85,60	442,51	417,1	417,65	−0,55	24,86	0,942	2,86
89,33	511,41	481,75	482,66	−0,91	28,75	0,942	2,88
95,73	650,66	613,6	614,12	−0,48	36,54	0,943	2,83
					berechnet	0,943	2,79

20) 25,011 KNO_3.

17,71	15,14	14,3	14,12	+0,18	1,02	0,944	2,21
25,43	24,27	22,9	22,63	+0,27	1,64	0,943	2,25
31,34	34,19	31,8	31,89	−0,09	2,30	0,930	2,79
35,10	42,20	39,3	39,36	−0,06	2,84	0,931	2,74
40,35	56,07	52,65	52,30	+0,35	3,77	0,938	2,48
45,93	74,97	70,1	69,93	+0,07	5,04	0,935	2,59
48,50	85,38	80,4	79,64	+0,76	5,74	0,941	2,32
55,20	118,54	111,2	110,57	+0,63	7,97	0,938	2,47
59,80	147,22	137,9	137,31	+0,59	9,91	0,936	2,53
64,47	182,20	170,0	169,94	+0,06	12,26	0,933	2,67
69,94	231,95	216,5	216,35	+0,15	15,60	0,933	2,66
76,20	302,63	282,8	282,27	+0,53	20,36	0,934	2,62
79,52	346,99	323,15	323,66	−0,51	23,33	0,931	2,74
85,97	448,98	419,0	418,79	+0,21	30,19	0,933	2,67
91,05	546,09	509,5	509,36	+0,14	36,73	0,933	2,67
95,36	641,76	597,4	598,60	−1,20	43,16	0,930	2,76
					berechnet	0,932	2,68

21) 5,008 K_2SO_4.

18,82	16,23	15,9	15,97	−0,07	0,26	—	—
24,63	23,13	23,0	22,77	+0,23	0,36	—	—
30,41	32,43	32,1	31,91	+0,19	0,52	—	—
34,90	41,73	41,3	41,06	+0,24	0,67	—	—
39,19	52,70	51,7	51,86	−0,16	0,84	0,981	3,78
45,63	73,91	72,9	72,65	+0,25	1,26	0,986	2,72
49,48	89,66	88,0	88,22	−0,22	1,44	0,981	3,69
54,28	113,41	111,5	111,49	+0,01	1,92	0,983	3,36
59,10	142,50	140,2	140,22	−0,02	2,28	0,983	3,22
65,18	188,09	184,6	185,07	−0,47	3,02	0,981	3,70
70,45	237,13	233,25	233,33	−0,08	3,88	0,983	3,26
75,23	290,61	285,5	285,95	−0,40	4,66	0,982	3,51
80,85	366,24	360,3	360,36	−0,06	5,68	0,983	3,23
85,38	438,71	431,5	431,67	−0,17	7,04	0,983	3,28
90,80	541,72	533,4	533,03	+0,37	8,69	0,984	3,07
95,72	650,34	640,9	639,91	+0,99	10,43	0,985	2,90
					berechnet	0,983	3,20

22) 10,021 K_2SO_4.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
19,94	17,40	16,8	16,96	−0,16	0,44	0,965	3,44
25,85	24,88	24,4	24,25	+0,15	0,63	0,980	1,92
29,56	30,88	30,2	30,11	+0,09	0,77	0,977	2,19
34,50	40,82	39,7	39,79	−0,09	1,03	0,972	2,73
39,58	53,82	52,4	52,46	−0,06	1,36	0,973	2,63
45,03	71,60	69,8	69,79	+0,01	1,81	0,974	2,50
49,11	88,02	86,0	85,80	+0,20	2,22	0,977	2,29
55,30	119,10	116,5	116,09	+0,41	3,01	0,978	2,17
61,47	159,00	154,9	154,98	−0,08	4,02	0,974	2,57
63,45	174,00	169,8	169,60	+0,20	4,40	0,975	2,40
64,79	184,83	180,0	180,16	−0,16	4,67	0,973	2,60
68,52	218,04	212,2	212,53	−0,33	5,51	0,973	2,67
74,20	278,30	272,4	271,26	+1,14	7,04	0,978	2,11
81,58	377,18	366,6	367,64	−1,04	9,54	0,971	2,79
85,40	439,51	428,0	428,34	−0,34	11,17	0,973	2,61
90,40	532,76	518,95	519,28	−0,33	13,48	0,974	2,58
95,80	652,27	636,6	635,77	+0,83	16,50	0,975	2,41
					berechnet	0,974	2,52

23) 12,555 $CaCl_2$. 28,218 $CaCl_2 + 6H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ	μ'
19,64	17,09	16,0	15,92	+0,08	1,17	0,936	5,08	2,26
24,19	22,54	21,0	21,00	0,00	1,54	0,931	5,44	2,42
29,79	33,14	31,0	30,88	+0,12	2,26	0,935	5,14	2,28
34,74	41,36	38,5	38,54	−0,04	2,82	0,930	5,50	2,45
40,85	57,58	53,5	53,65	−0,15	3,93	0,929	5,64	2,51
45,19	72,18	67,2	67,26	−0,06	4,92	0,931	5,49	2,44
50,04	92,19	85,9	85,91	−0,01	6,28	0,931	5,43	2,41
54,36	113,85	105,8	106,09	−0,29	7,76	0,929	5,63	2,50
61,38	158,34	146,8	147,54	−0,74	10,80	0,927	5,80	2,58
66,08	195,80	182,3	182,44	−0,14	13,36	0,931	5,49	2,44
69,89	231,45	214,55	215,67	−1,12	16,90	0,926	5,95	2,58
75,44	293,18	273,25	273,19	+0,06	19,99	0,932	5,41	2,40
80,54	361,67	337,6	337,02	+0,58	24,65	0,933	5,30	2,36
85,23	436,13	407,3	406,39	+0,91	29,74	0,933	5,26	2,34
90,30	530,73	495,8	494,56	+1,24	36,17	0,934	5,24	2,24
96,94	679,15	633,35	632,86	+0,49	46,29	0,932	5,37	2,39
					berechnet	0,931	5,44	2,42

24) 15,104 $CaCl_2$. 34,934 $CaCl_2 + 6H_2O$.

20,26	17,74	16,15	16,26	−0,11	1,48	0,910	5,93	2,55
24,55	23,03	21,25	21,11	+0,14	1,92	0,922	5,11	2,21
31,19	33,90	30,9	31,07	−0,17	2,83	0,911	5,85	2,53
34,81	41,53	37,8	38,06	−0,26	3,47	0,910	5,94	2,57
39,44	53,42	49,05	48,97	+0,08	4,45	0,918	5,41	2,34

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ	μ'
44,14	68,39	62,55	62,69	−0,14	5,70	0,914	5,65	2,44
51,56	99,37	90,85	91,10	−0,25	8,27	0,914	5,67	2,45
56,80	127,91	117,2	117,26	−0,06	10,65	0,916	5,54	2,39
61,19	156,97	143,5	143,90	−0,40	13,07	0,914	5,68	2,45
65,38	189,78	173,45	173,98	−0,53	15,80	0,914	5,69	2,46
72,00	253,47	232,2	232,37	−0,17	21,10	0,916	5,55	2,40
75,86	298,37	274,0	273,53	+0,47	24,84	0,918	5,40	2,33
80,57	362,11	332,3	331,96	+0,34	30,15	0,917	5,45	2,35
85,69	444,08	409,6	407,10	+2,50	36,98	0,922	5,14	2,22
90,42	533,16	491,0	488,77	+2,23	44,39	0,920	5,23	2,26
93,50	598,89	551,6	549,03	+2,57	49,86	0,921	5,22	2,26
					berechnet	0,916	5,51	2,38

25) 19,752 $CaCl_2$. 48,241 $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

19,62	17,05	15,0	15,01	−0,01	2,04	0,879	6,08	2,49
24,27	22,64	19,95	19,97	−0,02	2,67	0,881	6,01	2,46
29,48	30,73	26,95	27,10	−0,15	3,63	0,876	6,24	2,55
35,05	42,08	36,8	37,11	−0,31	4,97	0,874	6,35	2,60
39,85	54,60	47,85	48,15	−0,30	6,45	0,876	6,25	2,56
44,35	69,13	60,65	60,97	−0,32	8,16	0,877	6,20	2,54
50,56	94,60	83,1	83,43	−0,33	11,17	0,878	6,15	2,52
55,62	120,94	106,45	106,65	−0,20	14,29	0,880	6,06	2,48
60,02	148,56	131,05	131,04	+0,01	17,52	0,882	5,96	2,44
64,79	184,83	162,4	163,01	−0.61	21,82	0,878	6,28	2,51
71,52	248,31	219,1	219,01	+0,09	29,30	0,882	5,95	2,43
76,30	303,89	267,8	268,03	−0,23	35,86	0,881	6,01	2,46
79,78	350,69	309,45	309,29	+0.16	41,40	0,882	5,95	2,43
85,44	439,74	387,9	387,84	+0,06	51,90	0,882	5,96	2,44
90,30	530,73	469,15	468,09	+1,06	62,64	0,884	5,87	2,40
95,21	638,21	563,7	562,88	+0,82	75,33	0,883	5,91	2,42
					berechnet	0,882	5,97	2,44

26) 19,990 $CaCl_2$. 48,963 $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

17,54	14,97	13,45	13,22	+0,23	1,75	0,898	5,07	2,07
23,60	21,75	19,35	19,20	+0,15	2,55	0,889	5,52	2,25
29,28	30,39	26,90	26,81	+0,09	3,58	0,885	5,74	2,34
35,24	42,54	37,55	37,55	0,00	4,99	0,882	5,85	2,39
39,45	53,44	47,10	47,18	−0,08	6,26	0,881	5,93	2,42
44,20	68,60	60,35	60,58	−0,21	8,02	0,879	6,07	2,45
50,17	92,79	81,6	81,92	−0,32	10,87	0,879	6,03	2,46
54,98	118,18	103,85	104,33	−0,48	13,85	0,878	6,06	2,47
59,55	145,51	127,3	128,47	−1,17	17,04	0,874	6,26	2,56
64,38	181,45	159,1	160,20	−1,10	21,25	0,876	6,16	2,51
72,12	255,33	224,95	225,42	−0,47	29,91	0,881	5,95	2,43
74,22	278,53	245,8	245,91	−0,11	32,62	0,882	5,87	2,40
80,95	367,72	324,2	324,65	−0,45	43,07	0,881	5,92	2,41
86,49	458,20	405,0	404,53	+0,47	53,67	0,883	5,80	2,37
90,08	526,30	466,2	464,66	+1,54	61,64	0,885	5,71	2,33
93,62	601,57	533,0	531,11	+1,89	70,46	0,886	5,70	2,32
					berechnet	0,882	5,85	2,39

27) 20,211 $CaCl_2$. 49,637 $CaCl_2 + 6H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
20,71	18,24	16,0	16,01	−0,01	2,23	0,877	6,07	2,47
24,98	23,62	20,75	20,73	+0,02	2,89	0,878	6,01	2,44
29,98	31,64	27,7	27,76	−0,06	3,88	0,875	6,16	2,50
35,33	42,74	37,4	37,50	−0,10	5,24	0,875	6,18	2,52
39,42	53,36	46,6	46,82	−0,22	6,54	0,873	6,26	2,55
45,18	72,15	63,1	63,31	−0,21	8,84	0,874	6,20	2,52
50,18	92,70	81,3	81,35	−0,05	11,35	0,877	6,08	2,47
54,26	113,31	99,5	99,43	+0,07	13,88	0,878	6,03	2,45
59,68	146,39	128,5	128,46	+0,04	17,93	0,877	6,04	2,46
65,50	190,80	167,9	167,43	−0,47	23,37	0,874	6,19	2,52
69,97	232,25	203,2	203,82	−0,62	28,43	0,875	6,16	2,50
75,64	295,64	259,6	259,44	+0,16	36,20	0,878	6,03	2,45
80,56	361,97	318,6	317,64	+0,96	44,33	0,880	5,92	2,41
85,35	438,19	386,3	384,53	+1,77	53,66	0,881	5,85	2,38
90,64	537,65	473,0	471,82	+1,18	65,83	0,879	5,94	2,42
95,48	644,62	567,0	565,68	+1,32	78,94	0,879	5,95	2,42
					berechnet	0,877	6,06	2,46

28) 14,865 $ZnSO_4$ 29,988 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

20,27	17,75	17,3	17,34	−0,04	0,41	0,974	1,70	0,45
25,44	24,28	23,7	23,72	−0,02	0,56	0,976	1,60	0,79
30,55	32,69	32,0	31,93	+0,07	0,76	0,979	1,34	0,70
35,00	41,96	40,95	40,99	−0,04	0,97	0,975	1,62	0,80
39,67	54,08	52,7	52,82	−0,12	1,26	0,974	1,64	0,85
45,31	72,63	70,9	70,95	−0,05	1,68	0,976	1,60	0,79
51,66	99,86	97,55	97,54	+0,01	2,32	0,976	1,55	0,77
55,46	119,96	117,3	117,18	+0,12	2,78	0,977	1,49	0,73
61,05	155,96	152,3	152,35	−0,05	3,61	0,976	1,58	0,78
65,06	187,06	182,6	182,74	−0,14	4,34	0,976	1,60	0,79
70,91	241,88	235,55	236,28	−0,73	5,60	0,973	1,76	0,87
76,12	301,62	294,5	294,63	−0,13	6,99	0,976	1,58	0,78
80,45	361,09	353,0	352,71	+0,29	8,38	0,977	1,50	0,74
85,45	439,92	430,4	429,72	+0,68	10,20	0,978	1,45	0,72
90,59	536,63	524,8	524,18	+0,62	12,45	0,978	1,48	0,73
95,22	640,34	625,3	625,50	−0,20	14,84	0,976	1,58	0,78
					berechnet	0,976	1,49	0,77

29) 26,654 $ZnSO_4$. 60,036 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

19,79	17,24	16,5	16,53	−0,03	0,71	0,957	1,61	0,71
25,58	24,48	23,5	23,48	+0,02	1,00	0,960	1,50	0,66
30,62	32,82	31,5	31,48	+0,02	1,34	0,959	1,50	0,67
35,44	42,99	41,1	41,24	−0,14	1,75	0,956	1,64	0,73
39,98	54,98	52,6	52,74	−0,14	2,24	0,957	1,62	0,72
45,46	73,66	70,15	70,66	−0,51	3,00	0,952	1,78	0,79
50,13	92,62	89,0	88,84	+0,16	3,78	0,960	1,46	0,65
50,71	95,30	91,5	91,41	+0,09	3,89	0,960	1,49	0,66
54,70	115,73	110,95	111,01	−0,06	4,72	0,958	1,55	0,68

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
59,98	148,45	142,9	142,40	+0,50	6,05	0,962	1,40	0,60
65,83	193,63	185,3	185,78	−0,43	7,90	0,957	1,61	0,71
69,24	225,01	215,3	215,83	−0,53	9,18	0,956	1,61	0,71
76,08	300,88	289,65	288,60	+1,05	12,26	0,962	1,39	0,62
80,66	363,43	350,5	348,62	+1,88	14,81	0,964	1,33	0,59
					berechnet	0,959	1,53	0,68

30) 26,610 $ZnSO_4$. 59,915 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

20,24	17,83	16,95	17,20	−0,25	0,63	0,950	1,85	0,82
25,88	24,92	23,8	24,04	−0,24	0,88	9,955	1,57	0,75
31,84	35,17	33,95	33,93	+0,02	1,24	0,965	1,30	0,57
35,04	42,06	40,65	40,57	+0,08	1,49	0,966	1,26	0,55
39,45	53,44	51,5	51,55	−0,05	1,89	0,963	1,28	0,60
43,97	67,79	65,35	65,39	−0,04	2,40	0,964	1,35	0,60
50,22	92,96	89,7	89,67	+0,03	3,29	0,964	1,31	0,58
54,58	115,06	111,1	111,0	+0,10	4,06	0,965	,29	0,57
59,41	144,57	139,3	139,46	−0,16	5,11	0,963	1,37	0,60
63,81	176,86	170,2	170,60	−0,40	6,26	0,962	1,41	0,62
70,33	235,90	226,4	227,55	−1,15	8,35	0,959	1,51	0,67
75,94	299,37	288,4	288,77	−0,37	10,60	0,953	1,37	0,61
80,48	360,35	348,45	347,60	+0,85	12,75	0,967	1,24	0,55
87,73	444,78	430,6	429,04	+1,56	15,7	0,968	1,19	0,53
90,16*	—	512,3 *	509,22*	+3,08*	—	—	—	—
95,83*	—	634,25*	629,88*	+4,32*	—	—	—	—
					berechnet	0,964	1,33	0,59

31) 6,156 $CuSO_4$. 9,998 $CuSO_4 + 5H_2O$.

20,33	17,83	17,65	17,63	+0,02	0,20	0,990	1,55	0,95
25,38	24,19	23,9	23,93	−0,03	0,26	0,988	1,94	1,19
30,56	32,71	32,2	32,35	−0,15	0,36	0,984	2,51	1,56
31,06	33,65	33,3	33,29	+0,01	0,36	0,989	1,69	1,04
34,69	41,25	40,6	40,80	−0,20	0,45	0,984	2,56	1,57
35,98	44,06	43,8	43,58	+0,21	0,48	0,994	0,95	0,55
40,71	57,16	56,2	56,52	−0,32	0,64	0,983	2,72	1,67
45,75	74,28	73,25	73,47	−0,22	0,81	0,986	2,52	1,38
50,40	93,85	93,0	92,83	+0,17	,02	0,990	1,47	0,90
54,69	115,66	114,4	114,41	−0,0	,25	0,989	1,81	1,09
61,17	156,83	154,85	155,11	−0,26	72	0,987	2,05	1,26
64,64	183,57	181,95	181,58	+0,37	1,99	0,991	1,46	0,88
70,68	239,50	236,3	236,89	−0,59	2,61	0,986	2,17	1,33
75,90	298,87	296,2	295,60	+0,60	3,27	0,991	1,32	0,89
80,10	355,28	351,6	35 ,39	+0,21	3,89	0,989	1,68	1,03
84,66	426,44	420,8	421,79	−0,99	4,65	0,986	2,14	1,32
89,93	523,29	517,8	517,56	+0,24	5,73	0,989	1,70	1,04
95,07	634,91	628,3	627,97	+0,33	6,94	0,989	1,69	1,04
					berechnet	0,989	1,71	1,09

32) 11,916 $CuSO_4$. 19,990 $CuSO_4 + 5H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
20,26	17,74	17,4	17,43	−0,03	0,31	0,980	1,60	0,95
24,55	23,02	22,6	22,63	−0,03	0,30	0,981	1,53	0,91
31,22	33,96	33,55	33,37	+0,18	0,59	0,987	1,01	0,60
34,96	41,87	41,0	41,14	−0,14	0,73	0,979	1,74	1,03
40,31	55,95	55,1	54,98	+0,12	0,97	0,985	1,21	0,72
44,36	69,17	67,6	67,96	−0,36	1,21	0,977	1,90	1,13
51,07	97,00	95,55	95,32	+0,23	1,68	0,985	1,25	0,74
54,05	112,17	110,05	110,21	−0,16	1,96	0,981	1,58	0,94
60,90	154,89	152,6	152,19	+0,41	2,70	0,985	1,24	0,73
64,55	182,85	179,25	179,67	−0,42	3,18	0,980	1,65	0,98
70,05	233,07	229,4	229,01	+0,39	4,06	0,984	1,32	0,78
75,64	295,64	290,7	290,50	+0,20	5,14	0,983	1,40	0,83
80,03	354,26	347,7	348,09	−0,39	6,17	0,981	1,55	0,92
85,58	442,17	435,75	434,48	+1,22	7,69	0,985	1,21	0,72
94,98	632,80	621,0	621,79	−0,79	11,01	0,981	1,56	0,93
					berechnet	0,982	1,46	0,87

33) 16,778 $CuSO_4$. 28,922 $CuSO_4 + 5H_2O$.

19,64	17,07	16,6	16,68	−0,08	0,39	0,972	,64	0,95
26,28	25,51	24,9	24,92	−0,02	0,59	0,976	,42	0,82
30,02	31,71	31,05	30,97	+0,08	0,74	0,979	,24	0,72
35,47	43,07	41,95	42,07	−0,12	1,00	0,974	,55	0,89
39,92	54,80	53,35	53,53	−0,18	1,27	0,973	,57	0,91
44,81	70,79	69,0	69,14	−0,14	1,65	0,974	,50	0,87
49,82	91,19	88,95	89,07	−0,12	2.12	0,975	1,46	0,84
55,72	21,52	118,5	118,68	−0,18	2,84	0,975	,48	0,85
60,45	151,71	148,2	148,17	+0,03	3,54	0,976	,37	0,80
65,04	189,91	182,1	82,57	−0,47	4,44	0,974	1,53	0,89
69,81	230,65	224,95	225,27	−0,32	5,38	0,975	1,47	0,85
75,91	299,00	292,1	292,03	+0,07	6,97	0,976	1,87	0,80
79,52	346,99	338,6	338,90	−0,30	8,09	0,975	1,44	0,83
85,78	445,65	436,2	435,27	+0,93	10,38	0,978	1,25	0,72
90,71	539,08	527,5	526,52	+0,98	12,56	0,978	1,28	0,74
95,67	649,15	635,1	634,03	+ ,07	15,12	0,978	1,29	0,74
					berechnet	0,976	1,32	8,80

§ 5. Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur sollte nach v. Babo durch das Gesetz geregelt sein, dass der Quotient aus Dampfspannung über reinem Wasser und Dampfspannung über der Salzlösung von der Temperatur unabhängig ist. In den neueren Arbeiten von Wüllner, Pauchon, Tammann und v. Helmholtz wird das Gesetz bestritten, doch sind, wie in der Einleitung an Beispielen

dargethan wurde, die Art und der Sinn der Abweichung vom Babo'schen Gesetz bei den verschiedenen Beobachtern selbst bei ein und derselben Salzlösung so verschieden, dass man vermuthen könnte, diese Abweichungen blos Beobachtungsfehlern der Untersuchungsmethoden zuzuschreiben. Ich habe es unterlassen, die Grösse der zufälligen Beobachtungsfehler bestimmen zu wollen, wie es Wüllner und Tammann gethan haben, einmal, weil sie sich am sichersten und einfachsten durch Messungen an reinem Wasser bestimmen liessen, dann aber auch deshalb, weil sie keine Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken können, da sie nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung nach beiden Seiten gleichmässig vertheilt sind.

Von grossem Einflusse hingegen ist das Vorhandensein eines constanten Beobachtungsfehlers, selbst wenn derselbe nur klein ist. Es ist nun bei den Dampfspannungsmessungen eigenthümlich, dass ein solcher constanter Beobachtungsfehler selten fehlt, ohne dass sich irgend eine Ursache für denselben angeben liesse; während bei den verschiedenen Versuchsreihen sein Vorzeichen verschieden sein kann, so behält er sein Vorzeichen während einer Versuchsreihe öfters bei oder wechselt es plötzlich mit steigender Temperatur, was eine noch grössere Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirkt. Ich werde bei der Besprechung dieses constanten Beobachtungsfehlers länger verweilen, denn ich betrachte den Nachweis seines Vorhandenseins als einen Hauptpunkt der vorliegenden Arbeit. Ich glaube, das Vorhandensein eines solchen Fehlers nicht besser darlegen zu können, als an der classischen Arbeit von Regnault[1]) über die Dampftension des reinen Wassers.

Regnault hat hier die einzelnen Versuchsreihen vollständig angegeben und für jede Beobachtungstemperatur die direct beobachtete und die berechnete Dampfspannung zusammengestellt, sowie die Differenz beider. Wäre der fragliche constante Beobachtungsfehler nicht vorhanden, so müssten in den einzelnen Versuchsreihen diese Differenzen abwechselnd positiv und negativ sein. Das ist nun keineswegs der Fall

1) Regnault, Mem. de l'Acad. franç. 21.

In Tab. II, Reihe b (p. 506), sind bei sämmtlichen 23 Beobachtungen diese Differenzen positiv und erreichen eine Grösse von 0,23 mm; in Tab. III, Reihe c (p. 507) sind sie bei sämmtlichen 43 Beobachtungen negativ und steigen bis — 0,33 mm an; Reihe c (p. 508) zeigt bei sämmtlichen 32, Reihe f bei allen 14 Beobachtungen positive Ziffern. In Reihe h weichen alle 22 beobachteten Dampfspannungen um die constante Grösse von 0,16 mm nach derselben Seite von den berechneten ab. Ausser Dampfspannungsmessungen hat Regnault Siedepunktsbestimmungen vorgenommen; hier tritt ein solcher constanter Fehler ebenfalls deutlich hervor. In Tab. IV, Reihe n (p. 525) zeigen alle Beobachtungen bis zu 72° nur positive Abweichungen bis 0,43 mm, von da aber überwiegt die negative Differenz ganz bedeutend. In Reihe o treffen wir bis zu Temperaturen von 87° bei 17 Beobachtungen 14 bis 0,86 mm betragende positive und eine nur 0,02 mm betragende negative; von 84—96° bei allen 23 Beobachtungen bis 1,66 mm betragende, negative und in höheren Temperaturen nur noch 5 positive Differenzen von höchstens 0,25 mm. Dadurch dürfte die Existenz dieses constanten Beobachtungsfehlers aufs schlagendste bewiesen sein. Auch Regnault konnte dies nicht entgehen, er selbst schreibt darüber (p. 580), dass zwar bei jeder Beobachtungsreihe die Curve vollkommen continuirlich ist, aber die Curven verschiedener Reihen, wenn auch nur sehr wenig, voneinander abweichen, sodass kleine constante, unvermeidliche Beobachtungsfehler vorhanden sein müssen. Auch die tägliche Bestimmung der festen Punkte des Thermometers beseitigte dieselben nicht ganz.

Regnault will demnach diese constanten Abweichungen auf die nicht genügend genaue Temperaturbestimmungen mittelst des Thermometers zurückführen. Ich glaube nicht, dass hierin der Grund zu suchen sei, denn bei den Dampfspannungsmessungen Regnault's bei 0°, wo also jede Temperaturbestimmung wegfällt, treffen wir die gleichen Verhältnisse. Während z. B. in Tab. III, Reihe a, b und d die Dampfspannungen bei 0° zwischen 4,65 und 4,69 mm schwanken, liegen sie in Reihe c, h—j—k sämmtlich zwischen 4,50 und 4,59 mm. Der Unterschied ist zu gross, um auf Ka-

thetometerablesung, und zu gross, um auf Temperaturdifferenzen zurückgeführt werden zu können, da in diesen Temperaturen eine Temperaturdifferenz von 0,3° erforderlich ist, um diese Spannungsdifferenz von 0,1 mm zu ergeben. Die Ursache eines constanten Fehlers ist demnach vollständig unbekannt.

Ich möchte aber auf zwei Factoren aufmerksam machen, die einen solchen constanten Fehler verursachen können.

Wüllner und Tammann bedienten sich bei ihren Messungen des Kathetometers, um die Höhen der Quecksilbersäulen, die sich in einem Wasserbade befanden, abzulesen. Ich glaube, dass dies Fehler verursachen kann, selbst wenn die Wände des Wasserreservoirs von Spiegelglas sind. Denn, stehen die Quecksilbersäulen nicht genau parallel den Gefässwänden, so wirkt das dazwischen vorhandene Wasser als Prisma, dessen brechender Winkel für die verschiedenen Quecksilbersäulen verschieden sein kann. Ich konnte mich durch directen Versuch davon überzeugen. Auf einer U-förmigen Röhre waren zwei Marken angebracht, dieselbe vertical fixirt und durch sorgfältige Kathetometerablesungen die Höhendifferenz beider zu 0,25 mm bestimmt. Dann wurde das Rohr mit einer mit Wasser gefüllten Wanne mit Wänden von Spiegelglas umgeben und dem Wasserbad durch dünne unterlegte Papierschichten verschiedene, sehr geringe Neigungen gegeben. Die Höhendifferenz der Marken fand sich dann in den verschiedenen Stellungen zu 0,30, 0,32, 0,24, 0,32, 0,20, 0,18 mm. So ergaben sich durch kathetometrische Ablesung (das Kathetometer gestattet eine Ablesung von 0,02 mm) Differenzen von 0,14 mm an zwei ganz nahe zusammenliegenden Marken, und es ist leicht möglich, dass bei den Versuchsanordnungen Wüllner's und Tammann's, wo mindestens sechs voneinander entfernte Quecksilberkuppen abgelesen waren, diese Differenz noch weit bedeutender war, wobei es auch von Einfluss sein kann, dass das Wasser, wenn ungleich erwärmt, an verschiedenen Stellen verschiedene Brechungsexponenten besitzt. Es scheint demnach gerade die kathetometrische Ablesung einen Fehler bewirken zu können, der um so gefährlicher ist, als er stets in dem-

selben Sinne wirkt. Es schien mir deshalb vortheilhafter, die Quecksilbersäulen mittelst des Fernrohres direct auf der Millimetertheilung der Schenkel *a* und *b* des Apparates abzulesen, was ausserdem noch dadurch von Vortheil ist, dass die Ablesung in einer so kurzen Zeit geschehen kann, während welcher die Temperatur vollkommen constant bleibt.

Eine zweite Ursache, die bei den Messungen an reinem Wasser fortfällt, kann bei den Salzlösungen einen constanten Fehler bewirken. Denken wir uns in einem manometrischen Apparate die Salzlösung mit darüber befindlichem Dampfraum, und es soll die denselben umschliessende Glaswandung an irgend einer Stelle eine etwas niederere Temperatur erlangen, z. B. durch nicht genügendes Functioniren der Rührvorrichtung, so wird sich daselbst sofort reines Wasser niederschlagen. Ich hatte mehrmals Gelegenheit, einen solchen thauartigen Niederschlag sehr schön zu beobachten, besonders in mittleren Temperaturen, als ich die Rührer nur sehr langsam gehen liess. Ist dieser Fall aber einmal eingetreten, so kann das, was gemessen wird, nicht die Dampfspannung über der Salzlösung sein. Es können hierdurch ganz bedeutende Fehler bewirkt werden, und das Vorhandensein einer solchen Fehlerquelle ist oft sehr schwierig zu beobachten. Ich suchte den Fehler dadurch zu vermeiden, dass ich erst sehr kurze Zeit vor der Ablesung den Schenkel *b* evacuirte und den Dämpfen der Salzlösungen in *a* Raum zur Entwickelung bot. Unmittelbar nach der Ablesung wurde in *b* wieder Luft eingelassen. Ist ein solcher constanter Fehler aber vorhanden, so ist augenscheinlich, dass derselbe eine ganz bedeutende Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken kann, besonders wenn die Resultate der Messung so berechnet werden, wie es Tammann gethan hat.

Tammann bildete den Quotienten:

$$\mu = \frac{(P - p) \cdot 1000}{P \cdot \text{Salzgehalt}}$$

und schloss aus dem Wachsen oder Abnehmen desselben mit steigender Temperatur auf ein Abweichen vom Babo'schen Gesetz. Denken wir uns, wir hätten es mit einem constanten Beobachtungsfehler von nur 0,1 mm zu thun, und beobachten

bei einer Temperatur, wo $P-p = 0{,}5$ mm ist, so bewirkt hier der äusserst kleine Fehler schon, dass μ sich bei dieser Messung um 20 Proc. ändert. Mit steigender Temperatur wächst $P-p$, der constante Fehler bleibt in der Regel ungefähr gleich gross, also nimmt der Procentfehler fortwährend ab. So ergibt sich selbst bei einem so kleinen constanten Beobachtungsfehler eine grosse Abweichung vom Babo'schen Gesetze, die noch ganz unverhältnissmässig grösser sein wird, wenn der constante Fehler grösser ist oder endlich gar, was möglich ist, mit steigender Temperatur sein Vorzeichen ändert.

Es war daher mein Bestreben, meine Messungen auf eine solche Art und Weise zu berechnen, dass wir ebenfalls ein Kriterium für die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes erhalten, dass aber gleichzeitig das eventuelle Vorhandensein und die Grösse eines constanten Beobachtungsfehlers deutlich erkennbar wird. Ich verfuhr auf folgende Weise:

Trägt man die in Millimetern gemessenen Dampfspannungen über Salzlösungen als Function der Temperatur graphisch auf, so erkennt man sofort, dass die so erhaltene Curve vollständig den gleichen Charakter hat, wie die Dampfspannungscurve des reinen Wassers. Es lässt sich demnach vermuthen, dass sich diese Dampfspannungscurve analytisch ebenfalls durch die Interpolationsformel von Magnus ausdrücken lässt, aber mit anderen Constanten. Diese Interpolationsformel lautet, wie schon mehrfach erwähnt:

$$P = a\,10^{\frac{b\,.\,t}{c+t}},$$

und es wären also für jede Salzlösung die Constanten a, b und c nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Wir können dies aber wesentlich vereinfachen, indem wir gleichzeitig noch eine Untersuchung, das Babo'sche Gesetz betreffend, anstellen.

Nehmen wir an, die Dampfspannung über einer Salzlösung sei gegeben durch die Formel:

$$p = a'\,10^{\frac{b'\,t}{c'+t}},$$

und nehmen wir an, das Babo'sche Gesetz würde gelten, so lässt sich leicht beweisen, dass die Constanten b' und c' für sämmtliche Salzlösungen dieselben Werthe, und zwar die gleichen Werthe b und c wie bei reinem Wasser, haben müssen. Denn nach dem Babo'schen Gesetz muss P/p von der Temperatur unabhängig sein, was nur möglich ist, wenn:

$$\frac{bt}{c+t} - \frac{b't}{c'+t} \equiv A$$

wo A eine Constante ist, deren Werth $= 0$ gefunden wird, indem wir t den speciellen Werth 0 geben. Wir erhalten dann die Gleichung:

$$t^2 (b - b') + t(bc' - b'c) = 0,$$

die für jeden Werth von t nur dann erfüllt sein kann, indem:

$$b = b' \text{ und daher auch } c = c' \text{ ist.}$$

Gilt das Babo'sche Gesetz, so müssen sich also alle Dampfspannungscurven von Salzlösungen darstellen lassen durch die eine Formel:

$$p = a' \, 10^{\frac{7{,}477\,37 \,.\, t}{236{,}57 + t}},$$

wo nur a' mit der Menge und der Natur des aufgelösten Salzes wechselt.

Ich verfuhr nun so, dass ich aus der Beobachtungsreihe für jede Salzlösung mindestens zehn Beobachtungen auswählte, für jede durch Einsetzen des betreffenden p und t in diese Formel den Coëfficienten a' bestimmte und aus allen diesen a' das Mittel nahm. Ich erhielt so für jede Salzlösung eine Curve, und mit den aus dieser Formel für die Beobachtungstemperaturen interpolirten Dampfspannungen wurden die direct beobachteten Dampfspannungen verglichen.

In den im vorigen Paragraphen gegebenen Tabellen bedeuten nun die p berechnet in der vierten Columne die aus der betreffenden Interpolationsformel berechneten Werthe, während die p beobachtet der dritten Columne die direct beobachteten Dampfspannungen sind, die Differenz d beider ist in der fünften Columne angegeben.

Die Differenz beider übersteigt nie die Grösse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler der Methode, welche durch die Messungen in reinem Wasser gegeben ist.

Diese Beobachtungsfehler betragen in niederen Temperaturen selten mehr als 1—2 Proc.; durchschnittlich $^1/_2$ bis 1 Proc.; in höheren selten mehr als 0,1—0,3 Proc., durchschnittlich 0,2 Proc.

Etwas grössere Differenzen zwischen p berechnet und p beobachtet treten nur bei den Lösungen von Zinkvitriol auf; der benutzte Zinkvitriol war von einer renommirten Firma als chemisch rein bezogen. Er roch aber ziemlich stark, und schon die 30-procentige Lösung war nicht völlig klar, folgte aber doch dem Babo'schen Gesetze. Die 60-procentige Lösung war ziemlich trübe (Tab. Nr. 29) und folgte dem Gesetze nur bis 75°. Von da ab waren die p beobachtet stets 5—10 mm grösser, als die p berechnet. Dabei war aber der sonst stets spiegelblanke Meniscus der Quecksilbersäule in a nach dem Versuche mit einem grauen Staube bedeckt. Eine zweite Probe Zinkvitriol, von einer anderen Firma bezogen, war weit reiner, doch war die 60-procentige Lösung auch nicht völlig klar, und auch hier zeigte sich auf dem Quecksilbermeniscus ein feines graues Pulver. Diese Lösung (Tab. Nr. 30) folgte dem Babo'schen Gesetze bis in höhere Temperaturen, als die vorige Lösung, bis 85°, und von da ab waren die Abweichungen kaum halb so gross, sodass der Schluss berechtigt erscheint, diese kleinen Abweichungen auf Verunreinigungen des Salzes zurückzuführen.

In einigen Fällen zeigten ferner diese Differenzen zwischen p beobachtet und p berechnet ein gewisses Temperaturintervall hindurch gleiches Vorzeichen, aber die Grösse derselben übersteigt nie die Grösse eines, wie dargethan wurde, unvermeidlichen Beobachtungsfehlers.

Wir sind daher zu dem Schlusse berechtigt:

Das Babo'sche Gesetz gilt für die von mir untersuchten Salze in dem Temperaturintervall von 20 bis 95° innerhalb der Beobachtungsfehler.

Eine grössere Genauigkeit der Dampfspannungsmessungen wie in der vorliegenden Arbeit dürfte mit den bis jetzt bekannten Methoden schwerlich erreichbar sein.

§ 6. Abhängigkeit der Dampfspannung von der Concentration.

Ich habe bereits in der Einleitung angeführt, dass die Untersuchungen Wüllner's über diesen Punkt im Gegensatz stehen zu den Untersuchungen von Tammann, Pauchon und R. v. Helmholtz. Nach Wüllner wächst die Dampfspannungsverminderung proportional der in 100 Theilen Wasser gelösten Salzmenge, nach den übrigen Beobachtungen steigt dieselbe bald langsamer, bald schneller, als es dem Wüllner'schen Gesetz entspricht. Nach Tammann kann sogar bei Lösungen desselben Salzes beides stattfinden, je nach Concentration. Letzteres ist von mir ebenfalls beobachtet worden, und folgen auch bei meinen Untersuchungen die Dampfspannungsverminderungen nicht dem Wüllner'schen Gesetze.

Die Dampfspannung p einer Salzlösung folgt, wie im vorigen Paragraphen dargethan, der Formel:

$$p = \lambda P,$$

und hieraus ergibt sich ohne weiteres für die Dampfspannungsverminderungen:

$$v = (1 - \lambda) P.$$

Es ist also: $\frac{v}{P}$

stets constant, und würde das Wüllner'sche Gesetz gelten, so müsste für ein und dasselbe Salz auch:

$$\mu = \frac{v \,.\, 1000}{P \,.\, \text{Salzgehalt d. Lösung}}$$

constant sein.

Ich stelle hier zusammen, wie sich die Grösse a' (siehe vorigen Paragraph) λ und M ergeben:

a' für Wasser $= a = 4{,}5625.$

1) Kochsalz.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,067	10,096	14,705	20,081	26,636	30,086
a'	4,414	4,269	4,134	3,964	3,740	3,617
λ	0,967	0,936	0,906	0,869	0,820	0,793
μ	6,420	6,376	6,393	6,535	6,771	6,888

2) Chlorkalium.

Salzgehalt in 100 H_2O	10,051	20,040	30,009
a'	4,364	4,150	3,955
λ	0,956	0,909	0,866
μ	4,309	4,503	4,487

3) Salpetersaures Natron.

Salzgehalt in 100 H_2O	9,976	9,978	19,680	41,750	60,099	79,872
a'	4,365	4,371	4,227	3,896	3,655	3,424
λ	0,956	0,958	0,926	0,853	0,801	0,750
μ	4,328	4,189	3,763	3,495	3,306	3,121

4) Salpetersaures Kali.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,029	10,036	14,885	20,071	25,011
a'	4,488	4,408	4,364	4,306	4,256
λ	0,983	0,969	0,956	0,943	0,932
μ	3,229	3,086	2,919	2,799	2,689

5) Schwefelsaures Kali.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,008	10,021
a'	4,489	4,447
λ	0,983	0,974
μ	3,202	2,524

6) Chlorcalcium.

Salzgehalt an $CaCl_2$	12,555	15,104	19,990	19,752	20,221
Salzgehalt an $CaCl_2 + 6aq$	28,218	34,935	48,963	48,241	49,637
a	4,251	4,182	4,028	4,024	4,003
λ	0,931	0,916	0,882	0,882	0,877
μ	5,442	5,513	5,858	5,974	6,061
μ'	2,420	2,384	2,392	2,446	2,468

7) Zinkvitriol.

Salzgehalt an $ZnSO_4$	14,865	26,610	26,654
Salzgehalt an $ZnSO_4 + 7\,aq$	29,988	59,915	60,036
a	4,456	4,401	4,376
λ	0,976	0,964	0,959
μ	1,493	1,380	1,531
μ'	0,774	0,591	0,680

8) Kupfervitriol.

Salzgehalt an $CuSO_4$	6,156	11,990	16,778
Salzgehalt an $CuSO_4 + 5\,aq$	9,998	19,990	28,922
a	4,512	4,483	4,456
λ	0,989	0,982	0,976
μ	1,717	1,461	1,326
μ'	1,094	0,871	0,806

Bald wächst μ mit steigender Concentration, z. B. bei NaCl (in Uebereinstimmung mit Tammann, Pauchon und R. v. Helmholtz) bald nimmt es ab, z. B. bei K_2SO_4, $NaNO_3$, KNO_3 (bei letzteren ebenfalls wie bei Tammann und Pauchon) die Dampfspannungsverminderungen folgen also nicht dem Wüllner'schen Gesetz; bald wachsen sie langsamer, bald schneller, als der Salzgehalt der Lösungen. Tragen wir die Dampfspannungsverminderung als Function des Salzgehaltes graphisch auf, so erhalten wir drei Arten von Curven, Fig. 2 *I*, *II* und *III*, je nachdem dieselbe dem Salzgehalt proportional ist oder schneller, resp. langsamer wächst, als derselbe. Curve *I* und *II* zeigen keinen Inflexionspunkt, die Curve *III* besitzt wahrscheinlich einen solchen für ganz verdünnte Lösungen, sodass also auch hier in den verdünnten Lösungen die Dampfspannung rascher wächst, als der Concentrationsgehalt. Von den 14 von Tammann untersuchten Salzen, welche Curve *III* liefern, ist dies bei elf der Fall; Ausnahmen sind nur KNO_3, $NaNO_3$ und $NaClO_3$, und es ist wahrscheinlich, dass auch hier in noch verdünnteren Lösungen, als Tammann untersuchte, dieser Inflexionspunkt auftreten würde.

Viele Salze krystallisiren mit einer Anzahl von Wassermolecülen verbunden, und es fragt sich, ob wir in Lösungen diese Salze als wasserfrei oder ebenfalls noch an Wasser gebunden annehmen sollen. Je nachdem wir das eine oder andere annehmen, erhalten wir für eine und dieselbe Lösung verschiedene Salzgehalte und dementsprechend zwei μ, μ und μ'. Würde die Dampfspannungverminderung genau proportional dem Salzgehalt abnehmen, so könnten wir aus der Constanz eines der beiden μ entscheiden, welche der beiden Hypothesen die richtige ist. Nun gilt aber das Wüllner'sche Gesetz nicht genau, und wir können deshalb nur einen Wahrscheinlichkeitsbeweis führen, um die Frage zu entscheiden. Wahrscheinlich wird die Frage in dem einen oder anderen Sinne zu bejahen sein, jenachdem die Werthe μ und μ' weniger voneinander abweichen. Bei Chlorcalcium kann kein Zweifel sein, dass dies für μ' der Fall ist, und es ergibt sich daraus in Uebereinstimmung mit Wüllner und Tammann, dass wir $CaCl_2+6H_2O$ in Lösung haben. Bei Kupfervitriol hingegen zeigen μ und μ' untereinander Differenzen von der gleichen Grösse, und es bleibt demnach unentschieden, ob wir $CuSO_4$ oder $CuSO_4+5H_2O$ in Lösung haben. So ist es erklärlich, dass aus ihren Versuchen Wüllner $CuSO_4$, Tammann $CuSO_4+5H_2O$ in Lösung fand. Auch für Zinkvitriol lässt es sich so nicht entscheiden, ob wir ihn wasserfrei oder mit $7H_2O$ verbunden in Lösung haben.

Was die Grösse des Coëfficienten μ betrifft, so zeigt sich bei den verschiedenen Beobachtern ziemliche Uebereinstimmung. Ausnahme machen nur die Beobachtungen Pauchon's an NaCl. Während bei Wüllner, Tammann, R. von Helmholtz und mir die Werthe für μ zwischen 6 und 7 liegen, liegen sie bei Pauchon nur zwischen 3,6 und 3,9.

Die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von dem Salzgehalt können wir auch aus Siedepunktsbestimmungen feststellen, aber nur, wenn das Gesetz bekannt ist, das die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von der Temperatur regelt. Denn da die Siedepunkte verschie-

den concentrirter Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen liegen, so müssen die daraus abgeleiteten Dampfspannungsverminderungen für den Salzgehalt eins aus den verschiedenen Lösungen auf die gleiche Temperatur reducirt werden, um untereinander vergleichbar zu sein. Je nach dem Gesetze, nach dem wir diese Reduction vornehmen, kommen wir zu ganz verschiedenen Schlüssen. Ein Beispiel soll dies erläutern. Wüllner fand, wie erwähnt, bekanntlich die Dampfspannungsverminderung proportional dem Salzgehalt und von der Temperatur abhängig nach der Formel:

$$v = at + bt^2,$$

wo a und b Constanten sind, proportional dem Salzgehalt. Diese Formel soll für das ganze Temperaturinterall von 20—100° gelten. Versucht aber Wüllner, aus dieser Formel den Siedepunkt von KNO_3- und $NaNO_3$-Lösungen zu berechnen, so erhält er Werthe, die mit den von Legrand beobachteten nicht stimmen. Um v aber stets proportional dem Salzgehalt zu haben, muss Wüllner annehmen, dass die Formel:

$$v = at + bt^2,$$

die für ein Temperaturintervall von 70° gilt, schon wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers nicht mehr gilt, und muss dieselbe von Grad zu Grad abändern, um das nach ihm benannte Gesetz aufrecht zu erhalten. Nach meinen Untersuchungen müssen hingegen die Siedepunktsbestimmungen ganz anders interpretirt werden. Ich fand das Babo'sche Gesetz bestätigt, und wenn dasselbe auch bis wenige Grade über 100° hinaus gilt, so werden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfspannungsverminderungen ohne weiteres miteinander vergleichbar. So berechnet ergaben die Legrand'schen Siedepunktsbestimmungen ebenfalls, dass das Wüllner'sche Gesetz nicht gilt, und die so berechneten Dampfspannungsveränderungen stimmen stets mit den von mir direct gemessenen überein.

Ich unterlasse hier die Berechnung dieser Dampfspannungsverminderung, will aber, was auf dasselbe hinausläuft, umgekehrt im folgenden Paragraphen aus meiner Interpolationsformel unter Annahme des Babo'schen Gesetzes den

Siedepunkt der Salzlösungen berechnen und zeigen, wie derselbe mit den von Legrand direct beobachteten übereinstimmt.

§ 7. Berechnung der Siedepunkte der Salzlösungen.

Ist die Dampfspannungscurve einer Substanz bekannt, so ergibt sich aus derselben unmittelbar ihr Siedepunkt. Nach meinen Untersuchungen ist die Dampfspannung einer Salzlösung gegeben durch die Formel:

$$p = a' 10^{\frac{7{,}47737 \cdot t}{236{,}67 + t}}$$

in einem Temperaturintervall von 20 – 95°. Nehmen wir an, dass diese Formel noch für höhere Temperaturen gilt, so muss sich daraus der Siedepunkt berechnen lassen. Diese berechneten Siedepunkte stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen mit den von Legrand direct beobachteten, die wohl als die genauesten angesehen werden dürfen; so ergibt sich für:

NaCl.

Salzgehalt auf 100 Th. H_2O	Siedepunkt berechnet	Siedepunkt nach Legrand	d
10,1	101,86	101,37	+0,49°
14,7	102,79	102,27	+0,52
20,1	103,96	103,38	+0,58
26,65	105,63	104,80	+0,83
30,1	106,59	105,75	+0,84
	$NaNO_3$.		
10,0	101,19	101,08	+0,11°
19,7	102,14	102,12	+0,02
41,75	104,45	104,47	−0,02
60,1	106,28	106,25	+0,03
79,9	108,14	108,14	0,00
	KCl.		
10,05	101,23	101,13	+0,10°
20,05	102,65	102,29	+0,36
30,1	104,02	103,81	+0,21
	KNO_3.		
14,9	101,24	101,19	+0,05°
20,1	101,61	101,61	0,00
25,0	101,88	101,91	−0,03

Bei KCl ist die Uebereinstimmung befriedigend, bei bei $NaNO_3$ und KNO_3 so vollständig, dass man an Zufall glauben könnte.

Bei weitem grösser sind die Differenzen bei NaCl; es ist aber möglich, dass hier Beobachtungsfehler Legrand's vorliegen, da die aus seinen Beobachtungen berechneten μ bedeutend kleiner sind, als die von Wüllner, Tammann, R. von Helmholtz und mir direct beobachteten. Differenzen in derselben Grösse treffen wir ferner bei den $CaCl_2$-Lösungen.

Da Legrand bei den Lösungen dieses Salzes einige Unregelmässigkeiten in der Erhöhung des Siedepunktes fand. so sind Siedepunktsbestimmungen an $CaCl_2$-Lösungen nochmals von Hammerl[1]) vorgenommen, welche mit den von mir berechneten befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Ich gebe in der folgenden Tabelle von mir berechneten und die von Legrand und Hammerl direct beobachteten Siedepunkte von $CaCl_2$-Lösungen.

$CaCl_2$.

Salzgehalt auf 100 Th. Wasser	Siedepunkt nach Legrand	d	Siedepunkt berechnet	d	Siedepunkt nach Hammerl
12,55	101,39	+0,58	101,97	−0,01	101,98
15,1	101,78	+0,65	102,43	−0,16	102,59
19,8	102,65	+0,87	103,52	−0,88	103,90
20,0	102,69	+0,81	103,50	−0,45	103,95
20,2	102,73	+0,94	103,67	−0,35	104,02

Die von mir berechneten Siedepunkte liegen in der Mitte der von den beiden Beobachtern direct gemessenen. Diese letzteren unterscheiden sich voneinander um mehr als 1^0, also mehr als meine berechneten Siedepunkte von den beobachteten abweichen.

Die Ausdehnung des Babo'schen Gesetzes und meiner Interpolationsformel bis zum Siedepunkt der Salzlösung steht demnach hier mit der Erfahrung im Einklang.

---

1) Hammerl, Wien. Ber. 1875.

Nachtrag. Nach Beendigung dieser Arbeit erschien Compt. rend. 103. 1886 eine Arbeit von Raoult: Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Danach werden auch die Dampfspannungen der Aetherlösungen durch die nämlichen Gesetze geregelt, wie die Dampfspannungen der wässerigen Salzlösungen. Das Babo'sche Gesetz besitzt auch für Aetherlösungen unbedingte Gültigkeit, während das Wüllner'sche Gesetz nur angenähert gilt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg. Februar 1887.

II. *Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von Max Planck.*

Zweite Abhandlung.

Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Einleitung.

Wie ich in der ersten Abhandlung[1]) dargelegt habe, gibt es eine gewisse, leicht zu definirende Classe von chemischen Processen, welche die Eigenschaft haben, dass sie, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, immer bis zur vollständigen Beendigung in einer bestimmten Richtung verlaufen, dass jedoch für jede Temperatur ein bestimmter (neutraler) Druck (und für jeden Druck eine bestimmte neutrale Temperatur) existirt, für welche überhaupt keine Reaction eintritt, sondern stabiles Gleichgewicht besteht für jedes Mengenverhältniss der aufeinander wirkenden Stoffe. Solche Processe — ich habe sie als „nackte" chemische Reactionen bezeichnet — sind dadurch definirt, dass in ihnen nur Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen vorkommen, wodurch also z. B. alle Lösungs-, Absorptions-, Diffusionserscheinungen ausgeschlossen sind, insofern eine Lösung, ein Gasgemisch als Körper von variabler

1) M. Planck, Wied. Ann. **30.** p. 562. 1887. Leider ist dort p. 570 in der letzten Gleichung, und p. 578 in der letzten Gleichung ein Fehler stehen geblieben, indem das ϑ jedesmal in den Nenner gehört. Das Uebrige bleibt ungeändert.

Zusammensetzung auftritt; dagegen sind zugelassen alle Verbindungen nach festen Verhältnissen, einerlei, ob es Atom- oder Molecülverbindungen sind. Die beschriebene Bedingung kommt darauf hinaus, dass der innere Zustand eines jeden der an der Reaction betheiligten Körper nur von zwei Variabeln (etwa Temperatur und Druck) abhängig sein darf. — Wir wollen nun aber zu dem allgemeineren Fall übergehen, dass der innere Zustand der reagirenden Körper ausserdem noch von ihrer Zusammensetzung abhängt, und zwar wollen wir vor der Aufstellung der allgemeinen Formel für das chemische Gleichgewicht, welche der nächsten Abhandlung vorbehalten bleibt, einen besonders einfachen Fall behandeln: den der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Wenn sich ein fester Körper zersetzt, etwa in mehrere gasförmige Producte, so haben wir immer einen „nackten" chemischen Process; denn die Zusammensetzung des festen Körpers sowohl als auch die des Gemisches seiner Zersetzungsproducte ist constant; durch die fortschreitende Zersetzung werden ja nur die Quantitäten, nicht aber die innere Zusammensetzung des festen Körpers und des Gasgemisches geändert. Daher gibt es für jede Temperatur eine bestimmte Dissociationstension, bei der immer stabiles Gleichgewicht herrscht.

Wesentlich anders ist es aber in dem Fall, den wir im Folgenden betrachten wollen, dem der Dissociation eines gasförmigen Körpers in mehrere gasförmige Bestandtheile; denn in diesem Falle bildet der unzersetzte Körper mit den Zersetzungsproducten zusammen Einen Körper, dessen Zusammensetzung mit fortschreitender Reaction veränderlich ist.[1]) Der innere Zustand dieses Körpers hängt also nicht mehr von Druck und Temperatur allein ab, sondern ausserdem noch von seiner Zusammensetzung, und die Reaction darf nicht mehr als „nackt" chemisch bezeichnet werden. In der That gibt es für diesen Fall keinen bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Dissociationsdruck, sondern das stabile Gleichgewicht ist wesentlich mit abhängig von

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 572.

dem Mengenverhältniss der zersetzten und der unzersetzten Substanz. Wir wollen nun auch für diesen Fall das Princip zur Anwendung bringen, dass jede in der Natur etwa eintretende Veränderung nothwendig mit einer Vermehrung der Gesammtentropie verbunden ist.

I. Abschnitt.

Dissociation beliebiger Gase.

Bezeichne M die (unveränderliche) Masse des Gesammtkörpers (gleichmässiges Gemisch der unzersetzten Verbindung und ihrer Dissociationsproducte), s die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie), so haben wir für die Gesammtentropie des Systems:

$$S = M.s.$$

Hierbei hängt s nicht nur von der Temperatur ϑ und dem Druck p ab, sondern ausserdem auch noch von dem Zersetzungsgrad μ, d. h. der in der Masseneinheit des Gesammtkörpers enthaltenen Masse der Zersetzungsprodukte; μ ist also ein positiver echter Bruch. Wir denken uns den Variabeln ϑ, p, μ ganz beliebige Werthe ertheilt, wodurch der Zustand des Systems bestimmt ist, und fragen, ob und nach welcher Richtung eine Veränderung in der Natur eintritt, vorausgesetzt, dass das System ganz sich selbst überlassen bleibt. Zu diesem Zwecke müssen wir untersuchen, ob sich eine Zustandsänderung auffinden lässt, für welche S zunimmt, also $\delta S > 0$.

Nun ist bei irgend einer Zustandsänderung:

$$\delta S = M.\delta s$$

oder, wenn man die vollständige Variation von δs einsetzt:

$$\delta S = M\cdot\left[\frac{\delta u + p\delta v}{\vartheta} + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v}\cdot\delta\mu\right],$$

wobei v das specifische Volumen, u die specifische Energie der Mischung bezeichnet. Die dem Differentialquotienten beigefügten Indices u, v bedeuten, dass bei der Differenziation nach μ u und v constant bleiben müssen.

Da aber keine Energie von aussen zugeführt wird, so

haben wir für die Gesammtenergie U und das Gesammtvolumen V:

$$\delta U + p \,.\, \delta V = 0,$$

und durch Division mit M:

$$\delta u + p.\ \delta v = 0. \qquad \text{Daher:} \quad \delta S = M \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} \cdot \delta \mu.$$

Wenn man der Variation $\delta\mu$ das Vorzeichen von $(\partial s/\partial \mu)_{u,v}$ gibt, so wird δS positiv, also ist die betreffende Zustandsänderung in der Natur möglich. Daher entscheidet der Werth von $(\partial s/\partial \mu)_{u,v}$ (der natürlich für einen gegebenen Zustand ein ganz bestimmter ist) darüber, ob und nach welcher Richtung eine Reaction eintritt: ist er positiv, so wird $\delta\mu$ positiv, die Zersetzung schreitet also fort; ist er negativ, so wird $\delta\mu$ negativ, und die Zersetzung geht zurück; ist er endlich $= 0$, so besteht stabiles Gleichgewicht.

In der weiteren Verfolgung dieses Satzes wollen wir eine Annahme machen, die zwar nicht unter allen Umständen, wohl aber in vielen Fällen erfüllt sein wird, nämlich die, dass die Dissociationsproducte einerseits mit dem unzersetzten Gas andererseits ein rein mechanisches Gemenge bilden, d. h. dass ihre Mischung an sich von keinerlei Arbeitsleistung begleitet ist. (Ob die Mischung der Dissociationsproducte untereinander dieser Bedingung genügt, bleibt vollständig offen und wird ganz unberücksichtigt gelassen.) Unter dieser Voraussetzung lässt sich der Zustand des Gemisches unmittelbar dadurch auf den Zustand der beiden Bestandtheile desselben zurückführen, dass man sich jeden derselben bei der nämlichen Temperatur allein in dem ganzen Volumen befindlich vorstellt. Es ist nämlich dann Entropie, Energie und Druck des Gesammtkörpers einfach gleich der Summe der entsprechenden (Partial-) Grössen, bezogen auf jeden einzelnen Bestandtheil.[1]) Beziehen wir im Folgenden den Index 1 auf die Dissociationsproducte, den Index 2 auf das unzersetzte Gas, so ist, da in der Masseneinheit des Gemenges die Massen μ und $1 - \mu$ der beiden Bestandtheile enthalten sind:

1) Siehe z. B. M. Planck, Wied. Ann. 19. p. 367 f. 1883.

(1) $s = \mu . s_1 + (1 - \mu) . s_2$, (2) $u = \mu . u_1 + (1 - \mu) . u_2$,

(3) $p = p_1 + p_2$, (4) $v = \mu . v_1 = (1 - \mu) . v_2$.

Hierbei sind alle mit einem Index behafteten Grössen nur von zwei Variabeln (etwa Temperatur ϑ und Partialdruck p_1, resp. p_2) abhängig.

Schreiten wir nun zur Bildung des oben gefundenen Ausdruckes $(\partial s/\partial \mu)_{u,v}$, so ergibt sich aus den letzten Gleichungen unter Beachtung des Umstandes, dass das vollständige Differenzial von s_1 und s_2 durch den Ausdruck $(du_1 + p_1 dv_1)/\vartheta$ und $(du_2 + p_2 dv_2)/\vartheta$ angegeben wird:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \left(s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{\vartheta}\right) - \left(s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{\vartheta}\right)$$

oder, wenn wir allgemein zur Abkürzung setzen:

$$\vartheta s - u - pv = w, \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \frac{w_1 - w_2}{\vartheta} .$$

Wird also der gesammte Körper in einen beliebigen Zustand gebracht, der durch die Temperatur ϑ, den (Gesammt-) Druck p und den Zersetzungsgrad μ bestimmt ist, (wodurch natürlich auch w_1 und w_2 bestimmt sind), so wird, je nachdem w_1 grösser, kleiner oder gleich w_2 ist, die Zersetzung fortschreiten, abnehmen oder unverändert bleiben.

Betrachten wir von nun an lediglich den Fall des stabilen Gleichgewichtes:

(5) $$w_1 = w_2 .$$

Da die Grössen w_1 und w_2 nicht durch ϑ und $p = p_1 + p_2$ allein, sondern auch noch durch μ bestimmt werden, so liefert diese Gleichgewichtsbedingung nicht für jeden Werth von ϑ einen bestimmten Druck p (wie bei allen „nackten" chemischen Reactionen), sondern das Gleichgewicht kann im allgemeinen für jedes Werthenpaar von ϑ und p bestehen, da sich, wenn ϑ und p willkürlich gegeben sind, der dem Gleichgewichtszustand entsprechende Werth des Zersetzungsgrades μ aus der Gleichung $w_1 = w_2$ ergibt. Der Begriff eines bestimmten Dissociationsdruckes oder einer bestimmten Zersetzungstemperatur kommt also hier ganz in Wegfall. (Vgl. unten p. 200.)

Da mithin jeder Gleichgewichtszustand hier von zwei

Variabeln abhängt, so ergibt sich Folgendes: Lässt man ein Gas sich in der Weise (unendlich langsam) dissociiren, dass in jedem Augenblick des Processes thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, so ist, damit der Verlauf des Processes ein ganz bestimmter wird, noch eine Bedingung nach Belieben einführbar, man kann z. B. die Dissociation bei constantem Druck p oder bei constanter Temperatur ϑ oder bei constantem Volumen V vornehmen, man kann auch die Veränderungen bei constantem Zersetzungsgrad μ untersuchen u. s. w. Für jeden Fall gelten besondere Gesetze, die alle in den abgeleiteten Gleichungen enthalten sind. Wir stellen die wesentlichen derselben hier noch einmal zusammen. Zunächst:

$$w_1 = w_2,$$

oder vollständig differenziirt:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_1}{\partial p_1} dp_1 = \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_2}{\partial p_2} dp_2.$$

Da aber nach den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen[1]):

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} = s_1, \quad \frac{\partial w_1}{\partial p_1} = -v_1; \qquad \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} = s_2, \quad \frac{\partial w_2}{\partial p_2} = -v_2,$$

so haben wir:

$$(6) \qquad (s_1 - s_2)\, d\vartheta = v_1 dp_1 - v_2 dp_2.$$

Nehmen wir dazu:

$$p = p_1 + p_2, \qquad dp = dp_1 + dp_2,$$

so sehen wir, dass durch die Aenderungen von ϑ und p die von p_1 und p_2 bestimmt sind. Daraus ergeben sich dann sogleich auch die Werthe der Differenziale von v_1 und v_2, die ja immer in bestimmter Weise von ϑ und p_1, resp. p_2 abhängen, und ebenso die von u_1, u_2, s_1, s_2. Endlich folgt noch der Zersetzungsgrad μ aus der Gl. (4):

$$(7) \qquad \mu = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

und alle übrigen Functionen des Zustandes: v, u, s u. s. w.

Bemerkenswerth ist hier namentlich noch folgender Satz: Für $d\vartheta = 0$ ergibt sich aus (6):

1) Vgl. mit Rücksicht auf die oben gegebene Definition von w R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 215. Gl. (30) 1876.

$$v_1 . dp_1 - v_2 . dp_2 = 0, \qquad dp_1 : dp_2 = \frac{1}{v_1} : \frac{1}{v_2},$$

d. h. für die Dissociation bei constanter Temperatur gilt das Gesetz, dass die gleichzeitigen Aenderungen der Partialdrucke sich verhalten wie die Partialdichten.

Auch der Betrag der Wärmemenge, die man von aussen zuführen muss, um eine bestimmte Zustandsänderung hervorzubringen, ist durch diese Gleichungen vollständig bestimmt. Wir wollen aber auf die Berechnung derselben hier nicht näher eingehen, sondern ziehen es vor, die gefundenen Gesetze auf einen speciellen Fall anzuwenden, für welchen eine Prüfung ihrer Uebereinstimmung mit der Erfahrung möglich ist.

II. Abschnitt.

Dissociation vollkommener Gase.

Nehmen wir an, die unzersetzte Verbindung sowohl, als auch jedes einzelne ihrer Dissociationsproducte verhalte sich wie ein vollkommenes Gas — eine Voraussetzung, in der übrigens durchaus kein innerer Widerspruch liegt — so gilt zunächst für das specifische Volumen v_2 des unzersetzten Gases eine Gleichung von der Form:

$$v_2 = \frac{R\vartheta}{p_2}, \quad \text{wobei } R \text{ constant.}$$

Wenn nun durch die Zersetzung die Zahl der Molecüle ver-n-facht wird, wobei n auch eine gebrochene Zahl sein kann (z. B. $n = {}^3/_2$ für die Dissociation von Wasserdampf: $2H_2O$ in $2H_2 + O_2$), so haben wir für das specifische Volumen v_1 der gemischten Dissociationsproducte:

$$v_1 = \frac{nR\vartheta}{p_1}.$$

Durch die Werthe von v_1 und v_2 ist auch der Zersetzungsgrad μ bestimmt vermöge der Gl. (7), welche für diesen Fall ergibt:

(8) $$\mu = \frac{p_1}{p_1 + np_2}.$$

Führen wir das specifische Volumen v des Gesammtkörpers und den Gesammtdruck p aus den Gleichungen (3) und (4) ein, so ergibt sich noch folgende Relation:

$$v = \frac{R\vartheta}{p} \cdot [1 + (n-1)\mu]. \tag{9}$$

Des weiteren erhalten wir für die specifische Energie der unzersetzten Verbindung, wenn mit c_v ihre Wärmecapacität bei constantem Volumen bezeichnet wird:

$$u_2 = c_v . \vartheta + \text{Const.}$$

Was ferner die Wärmecapacität der Dissociationsproducte betrifft, so wollen wir uns hier mit der sehr einfachen, aber vielleicht nicht genau richtigen Annahme begnügen, dass die Atomwärme unveränderlich ist.[1]) Bedenkt man, dass die Masseneinheit der zersetzten, wie der unzersetzten Verbindung jedenfalls aus den nämlichen Atomen besteht, mögen dieselben in grösseren oder in kleineren Gruppen zu Molecülen vereinigt sein, so folgt, dass die Wärmecapacität in beiden Fällen die nämliche ist; mithin ergibt sich für die specifische Energie der Dissociationsproducte ebenfalls:

$u_1 = c_v . \vartheta + \text{Const.}$ Also die Differenz: $u_1 - u_2 = u_0$, wobei u_0 constant.

Die specifische Entropie s_1 endlich folgt aus der Differenzialgleichung:

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 . dv_1}{\vartheta}$$

oder:
$$ds_1 = \frac{c_v . d\vartheta}{\vartheta} + \frac{p_1}{\vartheta} \cdot nR \cdot \left(\frac{d\vartheta}{p_1} - \frac{\vartheta . dp_1}{p_1^2} \right)$$

zu:
$$s_1 = (c_v + nR) . \log \vartheta - nR \log p_1 + \text{Const.}$$

Ganz ähnlich:

$$s_2 = (c_v + R) . \log \vartheta - R \log p_2 + \text{Const.}$$

Also die Differenz:

$$s_1 - s_2 = (n-1) . R \log \vartheta - R . (n \log p_1 - \log p_2) + s_0.$$

In dem Werthe der Constanten s_0 hängt eine additive Grösse von den gewählten Maasseinheiten ab.

---

1) Nach Al. Naumann, Thermochemie. p. 76. 1882, wäre diese Annahme in bestimmter Weise zu modificiren.

Nun sind wir im Stande, die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (5) zu bilden:

$$w_1 - w_2 = \vartheta . (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) - p_1 v_1 + p_2 v_2 = 0.$$

Dieselbe ergibt hier:

$$(n-1) . R\vartheta \log \vartheta - R\vartheta . (n \log p_1 - \log p_2) + \vartheta s_0 - u_0 - (n-1) R\vartheta = 0.$$

Führen wir statt der Partialdrucke p_1 und p_2 ihre Summe: den Gesammtdruck p und ausserdem den Zersetzungsgrad μ aus der Gl. (8) ein, dividiren dann die Gleichung durch R und ϑ und setzen noch zur Abkürzung die Constanten:

$$n \log n + (n-1) - \frac{s_0}{R} = \log a,$$

$$\frac{u_0}{R} = \log b,$$

so ergibt sich schliesslich, wenn man statt der Logarithmen die Zahlen schreibt:

$$(10) \qquad \frac{(1-\mu) . [1 + (n-1)\mu]^{n-1}}{\mu^n} = a \cdot \frac{b^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta^{n-1}} \cdot p^{n-1}.$$

Durch diese Gleichung ist der Zersetzungsgrad μ im Zustand des Gleichgewichtes allgemein als Function von Temperatur und Druck gegeben. Da u_0 und s_0 nicht unmittelbar bekannt sind, so müssen die Constanten a und b durch den Versuch bestimmt werden.

Die Einführung von v aus (9) statt p ergibt:

$$(11) \qquad \frac{1-\mu}{\mu^n} = a . b^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \left(\frac{R}{v}\right)^{n-1},$$

welche Gleichung zur Bestimmung der Dissociation bei constantem Volumen von Nutzen ist.

Wenden wir uns nun noch zur Betrachtung zweier specieller Fälle.

Erster Fall: $n = 1$, d. h. durch die Dissociation wird die Zahl der Molecüle gar nicht vermehrt; wir haben es also dann gar nicht mit einer Zersetzung im engeren Sinne, sondern nur mit einer Umsetzung der Molecüle zu thun. Das

bekannteste Beispiel hierfür dürfte sein die Zersetzung von Jodwasserstoff, die nach der Formel $2HJ = H_2 + J_2$ vor sich geht. Dann ergibt jede der beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{1-\mu}{\mu} = a \cdot b^{\frac{1}{\vartheta}} \quad \text{oder:} \quad \mu = \frac{1}{1 + a b^{\frac{1}{\vartheta}}},$$

d. h. der Zersetzungsgrad ist nur von der Temperatur abhängig, er bleibt also ungeändert, wenn man das Gemisch bei constanter Temperatur beliebig comprimirt oder ausdehnt. Von einer Dissociation bei constanter Temperatur kann natürlich in diesem Falle nicht die Rede sein.

Der Zersetzungsgrad wächst mit der Temperatur, er ist $= 0$ für $\vartheta = 0$. Merkwürdiger Weise erreicht aber μ niemals, auch nicht für die höchsten Temperaturen, den Werth 1, sondern bleibt stets unter dem Grenzwerth $1/(1 + a)$, die Zersetzung ist also niemals eine vollständige, sondern nähert sich mit steigender Temperatur einer angebbaren Grenze.

Bei der Prüfung der Gültigkeit dieser Gesetze für die Erscheinungen, welche die Dissociation von Jodwasserstoff darbietet, ist vor allem zu berücksichtigen, dass fremde Einflüsse, wie die chemische Wirkung von Glas, von Platinschwamm oder die Anwesenheit von überschüssigem Jod oder Wasserstoff, ferner die bei höheren Temperaturen eintretende Zersetzung des Joddampfes, hier nicht in Frage kommen dürfen, ferner dass die abgeleiteten Gesetze nur für den Gleichgewichtszustand gelten, der oft erst nach sehr langer Zeit eintritt. Die Erfüllung dieser Bedingung wird am besten dadurch gesichert, dass man die Beobachtung doppelt macht, einmal ausgehend vom Jodwasserstoff, und einmal von einem Gemisch von Joddampf und Wasserstoff. Der Gleichgewichtszustand muss dann in beiden Fällen der nämliche sein.

Nach der Theorie ist nun der Zersetzungsgrad bei constanter Temperatur unabhängig vom Druck. Hautefeuille[1]) beobachtete eine ziemlich beträchtliche Zunahme der Zer-

1) P. Hautefeuille, Compt. rend. 64. p. 608. 704. 1867.

setzung mit zunehmendem Druck bei der constanten Temperatur 440° C., indess hat Lemoine[1]) dazu bemerkt, dass dieses Resultat durchaus ungenau sei, wahrscheinlich weil der Eintritt des Gleichgewichtszustandes nicht abgewartet worden wäre. Nach seinen eigenen Versuchen bei 440° spricht sich Lemoine[2]) sehr zweifelhaft über die Möglichkeit der Constatirung einer Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades mit dem Druck aus (der von 0,2 bis 4,5 Atmosphären variirt wurde), wenn er auch schliesslich eine geringe Abnahme der Zersetzung mit wachsendem Drucke für wahrscheinlicher hält. Jedenfalls kann man hieraus keinen Einwand gegen die Theorie herleiten, um so weniger, als die doppelte Beobachtung (ausgehend einmal von HJ, einmal von H + J) Differenzen ergab[3]), die noch über die hier in Frage stehenden hinausgehen. Bei 350°, wo diese Uebereinstimmung besser war, konnte überhaupt keine Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades mit dem Drucke wahrgenommen werden, ebensowenig für tiefere Temperaturen, für welche wegen der Langsamkeit des Verlaufes der Reaction der Gleichgewichtszustand nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden konnte.

Nehmen wir nach den Versuchen von Lemoine für 350° $\mu = 0{,}19$, für 440° $\mu = 0{,}24$ an, — Werthe, die übrigens noch einigermassen unsicher sind, — so ergeben sich unter Zugrundelegung der Temperatur von −273° als absolutem Nullpunkt aus der letzten Gleichung die Werthe der Constanten:

$$\overset{10}{\log} a = 0{,}6075 - 1, \qquad \overset{10}{\log} b = 636{,}8.$$

Daraus kann man für jede beliebige Temperatur den entsprechenden Zersetzungsgrad berechnen und findet, dass für $\vartheta = \infty$, $\mu = 0{,}71$, d. h. die Zersetzung des Jodwasserstoffes im Gleichgewichtszustand überschreitet nie-

1) G. Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) 12. p. 183. Anm. p. 198. 1877.

2) G. Lemoine, l. c. p. 194 ff.

3) G. Lemoine, l. c. p. 190.

mals den oberen Grenzwerth von ca. 71 Proc.; natürlich vorbehältlich der oben (p. 198) angeführten Bedingungen.

Zweiter Fall: $n = 2$, d. h. durch die Zersetzung wird die Zahl der Molecüle verdoppelt. Beispiele hierfür sind die Zersetzung von

Untersalpetersäure:	$N_2O_4 = 2NO_2$,
Joddampf:	$J_2 = 2J$,
Bromwasserstoffamylen:	$C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$,
Phosphorpentachlorid:	$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$

u. a. m.[1])

Die Formel (10) liefert dann:

$$\frac{(1-\mu)\cdot(1+\mu)}{\mu^2} = n \cdot \frac{b^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot p \qquad \text{oder:} \quad (12) \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{ab^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot p}}.$$

Der Zersetzungsgrad μ ist also hier abhängig vom Druck (bei constanter Temperatur), er nimmt zu, wenn der Druck abnimmt, für $p = \infty$ ist $\mu = 0$, für $p = 0$ ist $\mu = 1$, d. h. man kann die Verbindung bei constanter Temperatur durch Abnahme des Druckes zur vollständigen Zersetzung bringen[2]), oder, correcter gesprochen: Der stabile Gleichgewichtszustand, in welchem ohne äussere Einwirkungen keine Veränderung in der Natur eintreten kann, ist für verschwindenden Druck durch vollständige Zersetzung bedingt. Es scheint deshalb nicht unwichtig, die präcisere Ausdrucksweise besonders zu betonen, weil die Zersetzung bei niedrigen Drucken oft äusserst langsam fortschreitet und der Zustand des Gleichgewichtes daher praktisch manchmal gar nicht genau erreichbar sein wird.

Bei constantem Druck wächst μ mit der Temperatur, und zwar von 0 bis 1. Es gibt keine bestimmte Temperatur, die man mit grösserem Recht als „Zersetzungstemperatur" im besonderen charakterisiren könnte, als irgend eine andere;

1) Naumann, Thermochemie. p. 115 ff. 1882.

2) Bestätigt durch Versuche von L. Troost, Compt. rend. 86. p. 332 u. 1395. 1878, an Untersalpetersäure.

auch die, für welche $\mu = \frac{1}{2}$ ist, wird sonst durch keine besondere Eigenschaft ausgezeichnet.

Für die Dissociation bei constantem Volumen kann man sich der Gleichung (11) bedienen, welche für $n=2$ liefert:

$$\frac{1-\mu}{\mu^2} = ab^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{R}{v},$$

oder:

$$\mu = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4ab^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot \frac{R}{v}}}.$$

Der Zersetzungsgrad wächst mit steigender Temperatur von $\mu = 0$ bis $\mu = 1$, er wächst auch bei constanter Temperatur mit zunehmendem Volumen von 0 bis 1. — Endlich kann man auch die Veränderungen von Temperatur, Druck und Volumen bei constantem Zersetzungsgrad μ aus diesen Gleichungen ableiten.

Wir wollen von ihnen noch eine kurze Anwendung zunächst auf die Dissociation der Untersalpetersäure machen und bedienen uns dazu der obigen Gleichung (12):

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{ab^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot p}}.$$

Zur Bestimmung der Constanten a und b wollen wir aus der Zahlenreihe, welche H. Deville und Troost[1]) nach ihren Versuchen über die Dissociation der Untersalpetersäure bei dem Druck von ungefähr einer Atmosphäre (747—764 mm) mitgetheilt haben, zwei beliebige herausgreifen, indem wir etwa für die Temperatur 26,7° den Zersetzungsgrad $\mu = 0{,}1996$ und für die Temperatur 100,1° $\mu = 0{,}8923$ annehmen. Hieraus ergibt sich, ϑ vom absoluten Nullpunkt an gezählt und $p =$ dem mittleren Druck 755,5 mm gesetzt:

---

1) H. Saint-Claire Deville et L. Troost, Compt. rend. **64**. p. 240. 1867. Aus den beobachteten Dampfdichten hat Naumann, l. c. p. 117, den Zersetzungsgrad in Procenten, also 100μ, berechnet.

$$\overset{10}{\log} a = 0{,}4210 - 9 \qquad \overset{10}{\log} b = 2869.$$

Mit diesen Werthen habe ich aus der letzten Gleichung für $p = 755{,}5$ die Zersetzungsgrade der verschiedenen Temperaturen berechnet und mit den aus den Versuchen von H. Deville und Troost hervorgehenden Werthen zusammengestellt.

Temperatur $\vartheta = 273{,}4 +$	Zersetzungsgrad μ berechnet	μ beobachtet	Differenz beob. — ber.
26,7	0,1996	0,1996	0
35,4	0,2711	0,2565	−0,0146
39,8	0,3131	0,2923	−0,0208
49,6	0,4187	0,4004	−0,0183
60,2	0,5441	0,5284	−0,0157
70,0	0,6575	0,6557	−0,0018
80,6	0,7633	0,7661	+0,0028
90,0	0,8361	0,8483	+0,0122
100,1	0,8922	0,8922	0
111,3	0,9331	0,9267	−0,0064
121,5	0,9566	0,9623	+0,0057
135,0	0,9751	0,9869	+0,0118

Selbstverständlich liesse sich durch eine zweckmässigere Bestimmung der Constanten a und b eine bessere Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erzielen. Die Brauchbarkeit unserer Formel muss sich aber nun weiter dadurch bewähren, dass die nämlichen Werthe von a und b auch für andere Drucke gelten. Ich habe hierbei die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie immer so gut gefunden, wie man es erwarten kann, nur für tiefere Temperaturen zeigen sich erheblichere Abweichungen. So ergibt z. B. die Formel für einen Druck $p = 101$ mm (also etwas über $^1/_8$ Atmosphäre) und die Temperatur 22,5°, welche ganz ausserhalb des oben betrachteten Temperaturintervalls liegt, die Zersetzung $\mu = 0{,}428$; während von Al. Naumann[1]) $\mu = 0{,}390$ beobachtet wurde. In der Nähe des Condensationspunktes wird die Formel unbrauchbar, wohl deshalb, weil dann die Be-

1) Naumann, l. c. p. 128. Chem. Ber. 11. p. 2045. 1878.

dingung des vollkommenen Gaszustandes nicht mehr genügend erfüllt ist.

Ebenso lassen sich für den Zersetzungsgang der übrigen oben (p. 200) beispielsweise angeführten Verbindungen aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial Anwendungen der theoretischen Formeln herleiten; wir führen hier z. B. noch die Zahlen an, die sich für die Zersetzung des Joddampfes ergeben, verglichen mit den Resultaten von Fr. Meier und Crafts.[1]) Man erhält aus unserer letzten Dissociationsformel für:

$$\overset{10}{\log} a = 0{,}6306 - 4 \qquad \overset{10}{\log} b = 6380$$

(berechnet aus zwei Beobachtungen) und den constanten Werth $p = 727{,}7$ mm folgende Zersetzungsgrade:

Temperatur $\vartheta = 273 +$	Zersetzungsgrad μ berechnet	μ beobachtet	Differenz beob. — ber.
855	0,089	0,086	−0,003
940	0,145	0,145	0
1043	0,238	0,250	+0,012
1275	0,523	0,505	−0,018
1390	0,662	0,662	0
1468	0,740	0,731	−0,009
1600	0,838	—	—
2000	0,959	—	—

Die Uebereinstimmung ist befriedigend; für andere Drucke liegen noch keine Beobachtungen vor.

Höhere Werthe von n liefern aus der allgemeinen Dissociationsformel (10) etwas complicirtere Gesetze.

Kiel, Februar 1887.

---

1) Meier u. Crafts, Chem. Ber. 13. p. 851—873. 1880. Naumann, Thermochemie. p. 120.

III. *Ueber den Gehalt einiger Salze an Krystallwasser; von C. Richard Schulze.*

Bereits im Jahre 1824 fand Haidinger[1]), dass, wenn sich Krystalle des schwefelsauren Magnesiums und schwefelsauren Zinks aus concentrirten Lösungen bei höherer Temperatur ausscheiden, dieselben sich von den gewöhnlichen Krystallen des Bittersalzes und Zinkvitriols nicht blos durch ihre geringere Löslichkeit, sondern auch durch ihre Form unterscheiden. Er theilte diese Beobachtungen E. Mitscherlich mit, der die Versuche wiederholte und zu denselben Resultaten gelangte. Letzterer fand ausserdem, dass, wenn man durchsichtige Krystalle beider Salze in Oel oder im Glaskolben erwärmt, dieselben bei 42° R. infolge einer Umlagerung der Molecüle undurchsichtig werden und sich in ein Aggregat kleiner Krystalle eines anderen Systems verwandeln.[2]) Da hierbei ein Wasserverlust nicht stattfindet, so schliesst Mitscherlich auf die Existenz zweier Modificationen beider Salze, von denen die eine bei Temperaturen über 42° R. nicht bestehen kann. Krystallisiren sie dagegen aus einer Lösung bei höherer Temperatur, so zeigen sie bei einem Wassergehalt von sechs Molecülen eine andere Form als die des gewöhnlichen siebenfach gewässerten Salzes. So sagt er hinsichtlich des Bittersalzes[3]): „Dampft man eine Auflösung bis zur Krystallhaut ein und lässt sie an einem warmen Orte krystallisiren, so enthalten die Krystalle, deren Form von der vorigen (nämlich mit sieben Molecülen Wasser) verschieden ist, nur sechs Atome Wasser.“ Und betreffs des schwefelsauren Zinks gibt er an, dass bei einer Temperatur über 30° sich Krystalle von der Zusammensetzung $\dot{Zn}\ddot{S} + 6\dot{H}$ bilden, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist.[4])

1) Haidinger, Pogg. Ann. 6. p. 191. 1826.
2) Haidinger, l. c. p. 192.
3) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie 2. 1. Abth. p. 151. 1843.
4) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie 2. 2. Abth. p. 145. 1843.

Loewel stellte die von Mitscherlich nachgewiesenen Salze nach einer anderen Methode dar.[1]) Bittersalzlösungen, die in 100 Theilen Wasser 250—300 Theile Salz enthielten, wurden in Glasröhren gebracht, welche, nachdem durch Kochen der Lösung die Luft aus ihnen ausgetrieben war, zugeschmolzen wurden. Beim Erkalten bildeten sich, wenn die Temperatur noch etwas höher als die Zimmertemperatur war (ca. 30° C.), Krystalle mit 6 Molecülen Wasser; bei niedrigerer Temperatur schieden sich Krystalle des siebenfach gewässerten Salzes aus und zuweilen in einer Form, die mit der des gewöhnlichen Bittersalzes nicht identisch war. Loewel nennt dieses Salz, um es von der gewöhnlichen Form, die er mit $7H_2Oa$ bezeichnet, zu unterscheiden, das Salz $7H_2Ob$. Da er die erhaltenen Modificationen des Magnesiumsulfats aber nur oberflächlich nach ihrem Aussehen und allgemeinem Verhalten bespricht und nur noch ihren Wassergehalt angibt, unternahm es C. Marignac, grössere Krystalle dieser Modificationen darzustellen, um ihre Form möglichst genau bestimmen zu können.[2]) Das sechsfach gewässerte Salz erhielt er entweder in längeren Prismen oder tafelförmigen Krystallen, beide dem monoklinen System angehörend, die siebenfach gewässerte Modification, Loewel's $7H_2Ob$, bildete hexagonale Tafeln oder Rhomboëder. Da aber die Krystalle an der Luft sehr bald opak wurden und immerhin ziemlich klein waren, gestatteten sie nur approximative Messungen.

Später wies Lecoq de Boisbaudran die Existenz einer tetragonalen, sechsfach gewässerten Modification des Magnesiumsulfats nach[3]), die, allerdings ziemlich schwer, dadurch zu erhalten ist, dass man in eine sehr concentrirte Bittersalzlösung tetragonale Krystalle des schwefelsauren Kupfernickeloxydes oder schwefelsauren Kupferzinkoxydes einträgt.

Bei seinen Untersuchungen der Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und der dabei erfolgenden che-

1) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3.) **43**. p. 405. 1855.

2) C. Marignac, Ann. des Mines (5.) **12**. p. 50. 1857.

3) Lecoq de Boisbaudran, Ann. de chim. et de phys. (4.) **18**. p. 260. 1869.

mischen Umlagerungen wurde Herr E. Wiedemann bei einer Temperatur von 93° auf eine Modification des Magnesiumsulfats mit $6H_2O$ geführt[1]), die sich von der bei Temperaturen zwischen 50 und 60° dargestellten durch eine grössere Dichte unterscheidet. Da es Herrn E. Wiedemann bei seiner Versuchsanordnung nicht möglich war, grössere Quantitäten seines Salzes darzustellen, veranlasste er mich zur Anstellung diesbezüglicher Versuche, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die Vermuthung, dass die eigenthümlichen molecularen Umlagerungen beim Erwärmen wasserhaltiger Salze auf deren Dampfspannung nicht ohne Einfluss sein würden, veranlasste Herrn G. Wiedemann, die Dampfspannung solcher Salze zu bestimmen.[2]) Er bediente sich dazu eines Apparates, der demjenigen ähnlich war, mit welchem Wüllner die Dampfspannung von Salzlösungen untersucht hatte.[3]) Ganz besonders ist auf die mustergiltige Methode aufmerksam zu machen, nach welcher die Füllung der Barometerröhren bewerkstelligt wurde. Wenn sich G. Wiedemann und nach ihm andere Forscher, wie Debray und A. Naumann, zur Bestimmung von Dampfspannungen der sogenannten barometrischen Methode bedienten, so geschah das gewiss nicht ohne guten Grund. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass diese Methode mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Denn wenn auch die Wiedemann'sche Methode der Füllung von Barometerröhren einwurfsfrei ist, so erfordert ihre Ausführung doch grosse Vorsicht und Geschicklichkeit. Ferner ist es nicht leicht, die Temperatur eines Wasserbades so constant zu erhalten, wie es für Dampfspannungsbestimmungen erforderlich ist, namentlich wenn man von niederen Temperaturen zu höheren ansteigt.

Diese Schwierigkeiten und die damit verbundenen Unsicherheiten der barometrischen Methode glaubt nun Herr Müller-Erzbach umgehen und auf anderem Wege eine ge-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.
2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 474. 1874.
3) Wüllner, Lehrb. der Experimentalphys. 3. p. 612.

nauere Kenntniss von der Dampfspannung wasserhaltiger Salze erhalten zu können.

Er veröffentlichte im Jahre 1884 eine „neue (indirecte) Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in wasserhaltigen Salzen[1])", der er einen entschiedenen Vorzug geben zu dürfen meint gegenüber der directen barometrischen Messung, wie sie z. B. von E. Mitscherlich und G. Wiedemann angewandt worden ist. Er beobachtet die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze in Bezug auf die des reinen Wassers. Zu diesem Zwecke bläst er das geschlossene untere Ende gleich weiter und gleich langer Glasröhren zu einer Kugel aus, füllt letztere mit den zur Untersuchung bestimmten Substanzen, resp. mit destillirtem Wasser, bringt sie in einen abgeschlossenen Luftraum, dessen Dampfspannung durch concentrirte Schwefelsäure seiner Meinung nach auf Null erhalten wird, und bestimmt von Zeit zu Zeit den Gewichtsverlust der Salze, sowie den des reinen Wassers. Dabei findet er in der Gewichtsabnahme der Salze allerlei Sprünge, woraus er ganz bestimmte Schlüsse auf deren Constitution zieht.

Als ich mich im Sommer 1885 mit den Hydraten einiger Sulfate beschäftigte und unter anderem die Angabe Mulder's, dass das Magnesiumsulfat in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur in 45 Tagen 8,3 bis 9,1 Proc. Wasser und dann nichts mehr verliere[2]) auf ihre Richtigkeit hin prüfen wollte, brachte ich pulverisirtes Bittersalz in Exsiccatoren, deren Luft durch Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium trocken gehalten wurde, und bestimmte den Gewichtsverlust des Salzes nach je 24 Stunden. Abweichend von der Angabe Mulder's, fand ich, dass das schwefelsaure Magnesium in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zu sechs Molecülen Wasser verlor, entsprechend 44,62 Proc. des Gesammtgewichtes und 85,71 Proc. des Gesammtwassergehaltes. Da meine Beobachtungen mit denen von Müller-Erzbach nicht übereinstimmten, forderte mich Hr. Prof. E. Wiedemann auf, diese Versuche unter möglichst verschiedenen Versuchsbedingungen weiter zu führen.

1) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23**. p. 607. 1884.

2) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. **2**. 1. Abth. p. 459.

Um Temperaturschwankungen möglichst auszuschliessen, stellte ich die Versuche im östlichen Keller des hiesigen physikalisch-chemischen Laboratoriums an, dessen Temperatur während des Decembers 1885 täglich dreimal beobachtet wurde und nur Schwankungen zwischen 5,1 und 6,0° zeigte.

Ich begann mit Zinkvitriol. Von Kahlbaum als chemisch rein bezogener Zinkvitriol wurde mehrmals umkrystallisirt. Von demselben kamen sowohl ganze unbeschädigte Krystalle bis zu einem Gewichte von ca. 2 g, als auch zerbrochene kleine Krystalle, sowie ganz feines Pulver zur Anwendung, nachdem man sich vorher davon überzeugt hatte, dass die Substanz vollständig oder möglichst vollkommen trocken war. Letzteres geschah durch directe Wasserbestimmung, indem das Salz im Luftbade etwa eine halbe Stunde lang auf etwas über 250° erhitzt wurde. Da beim Zinksulfat bei dieser Temperatur Zersetzung eintrat, wurde dasselbe mit frisch geglühtem Bleioxyd in genügender Menge überschichtet und so lange obiger Temperatur ausgesetzt, bis nach dem Erkalten das Gewicht völlig constant blieb. — (Magnesiumsulfat konnte ohne weiteres auf 250° erhitzt werden.)

Von den ganzen Krystallen wurden solche ausgewählt, welche keine sichtbaren Einschlüsse von Mutterlauge enthielten, und mittelst feinen Löschpapieres sorgfältig getrocknet. Krystallfragmente, sowie Pulver wurden so lange zwischen Löschpapier gedrückt, bis dasselbe keine Spuren von Feuchtigkeit mehr zeigte. In der Regel enthielt das Pulver etwas weniger, als sieben Molecüle Wasser.[1])

Die zu untersuchenden Substanzen wurden auf Uhrgläsern in Schwefelsäure-Exsiccatoren gebracht. Damit die Oberfläche des Pulvers durch etwaige Erschütterung während des Wägens möglichst wenig verändert würde, breitete ich dasselbe in eine dünne Schicht aus und drückte es fest an das Uhrglas an. Da zufolge dieser Versuchsanordnung die Verwitterung ziemlich schnell vor sich ging und zuweilen schon nach drei Tagen beendet war, wurden die Wägungen zunächst stündlich vorge-

1) H. Schröder, Chem. Ber. 9. p. 196. 1875, ist der Ansicht, dass im Momente der Zertrümmerung der Krystalle eine Dissociation derselben eintrete. — Jedenfalls bewirkt die durch das Pulverisiren, resp. Zerbrechen erzeugte Wärme die Abspaltung eines Theiles des Hydratwassers.

nommen, und es zeigte hierbei das Pulver schon nach Ablauf der ersten Stunde die eingetretene Verwitterung, während unverletzte Krystalle bis sechs und mehr Stunden dem Verwitterungsprocess Widerstand leisteten. Bei letzteren ging die Verwitterung von den Ecken und Kanten aus und begann schliesslich auch auf den Flächen, und zwar an verschiedenen Stellen, sodass der Krystall fleckig wurde — wie bereits von Pape beobachtet worden[1]) —, bis er gänzlich mit einer weissen Schicht verwitterten Salzes bedeckt war.

Die Verwitterung begann allmählich, stieg bis zu einem Maximum, welches meist sehr bald erreicht wurde, und nahm dann allmählich wieder ab, wie es Tab. 1 p. 9 wiedergiebt, in welcher die Gewichtsverluste verzeichnet sind, welche die Salze je in den ersten, zweiten, dritten etc. 24 Stunden erlitten.

Da, wie bereits oben angegeben, die Verwitterung insbesondere bei ganzen Krystallen von einzelnen Punkten ausgeht, die Verwitterungsfläche sich also stetig vergrössert, so muss selbstverständlich die Verwitterungsgeschwindigkeit so lange zunehmen, bis die gesammte Oberfläche der Substanz der Verwitterung unterworfen ist. Von da an nimmt die Verwitterungsgeschwindigkeit ab, da sich dem entweichenden Wasser immer grössere Schwierigkeiten darbieten.

Da diese Tabelle nicht gestattet, ein Urtheil über die Methode von Müller-Erzbach zur Bestimmung der Dampfspannung wasserhaltiger Salze zu fällen, aber auch ein sprungweises Entweichen des Krystallwassers, wie es von Müller-Erzbach beobachtet worden, nicht erkennen lässt, wurde für eine zweite Versuchsreihe die Anordnung genau so getroffen, wie sie derselbe angegeben.

Ich erkannte sofort, dass die Methode desselben an einer Fehlerquelle leide, nämlich an der Schwierigkeit, resp. Unmöglichkeit, verschiedenen Quantitäten kleiner Krystalle oder pulverförmiger Körper dieselbe Oberfläche zu geben, übereinstimmend mit der Oberfläche einer bestimmten Wassermenge. Am deutlichsten muss dies bei gröblichem Pulver und kleinen Krystallen hervortreten, da dieselben bedeutendere Kanälchen zwischen sich entstehen lassen, als es bei fein pulverisirten

1) Pape, Pogg. Ann. **124.** p. 329. 1865; **125.** p. 513. 1865.

Tabelle 1.

Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Temp. 5,5—6,0°.

1 ganzer Kryst. Gew. = 0,3847 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	3 ganze Kryst. Gew. = 0,3851 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 2,4610 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,3669 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,2333 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,1729 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	1 ganzer Kryst. Gew. = 0,4128 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden
0,0075 g	0,0076 g	0,1162 g	0,0251 g	0,0179 g	0,0151 g	0,0092 g
0,0124	0,0223	0,1024	0,0585	0,0542	0,0263	0,0371
0,0142	0,0255	0,0974	0,0479	0,0130	0,0142	0,0223
0,0221	0,0190	0,0917	0,0008	0,0003	0,0041	0,0219
0,0139	0,0169	0,0822	0,0007		0,0015	0,0165
0,0134	0,0162	0,0761	0,0002		0,0005	0,0121
0,0128	0,0154	0,0747	Rest:	Rest:	0,0005	0,0109
0,0119	0,0052	0,0620	1,209 Mol.	1,151 Mol.	Rest:	0,0082
0,0107	0,0059	0,0517			1,250 Mol.	0,0049
0,0036	0,0058	0,0426				0,0020
0,0036	0,0009	0,0358				0,0010
0,0042	0,0003	0,0246				0,0009
0,0042	0,0001	0,0233				0,0015
0,0028	0,0002	0,0103				0,0005
0,0028		0,0064				0,0003
		0,0015				0,0004
Rest:	Rest:	0,0010				
1,187 Mol.	1,161 Mol.	0,0002				Rest:
						1,182 Mol.
		Rest:				
		1,167 Mol.				

Substanzen der Fall ist. Deshalb unterwarf ich möglichst verschiedene Quantitäten in verschiedenen Aggregationszuständen der Beobachtung und wählte zu diesem Zwecke 10 cm lange Glasröhren von 5, 10 und 15 mm Weite, deren geschlossene Enden zu Kugeln von verschiedenem Volumen ausgeblasen wurden. Es wurde mit zwölf Röhren beobachtet, und zwar mit je vier von derselben Weite. Von diesen dienten drei zur Aufnahme des Salzes, die vierte wurde mit destillirtem Wasser gefüllt. In die kleinste und grösste Kugel der ersteren drei Röhren brachte ich Krystallstücke, in die mittlere Pulver. Die Art und Weise der Füllung selbst dürfte einwurfsfrei sein, insofern immer nur kleine Portionen eingebracht wurden, und man die Röhre durch Klopfen so lange erschütterte, bis die Substanz nicht mehr zusammensank, sodass nur sehr kleine Kanäle zwischen den einzelnen Krystallen entstehen konnten. Mittelst Platindrähten, die an den am offenen Ende einer jeden Röhre befindlichen Glashenkeln befestigt waren, wurden dieselben an einem eisernen Gestell aufgehängt und sämmtlich unter eine grosse Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Ein nachtheiliger Einfluss etwaiger Temperaturschwankungen auf einzelne Röhren war dadurch ausgeschlossen, und ferner wirkte stets Säure von derselben Concentration auf sämmtliche Versuchsobjecte ein, ein Umstand, der jedenfalls nicht unberücksichtigt zu lassen ist. Ich glaube somit alle Bedingungen erfüllt zu haben, die erforderlich sind, die Zuverlässigkeit der in Frage stehenden Methode zu prüfen.

In der Zeit vom 18. Januar bis zum 19. Februar 1886 wurden die Wägungen alle 24 Stunden vorgenommen, dann in längeren Zwischenräumen (und zwar genau in einem geraden Vielfachen von 24 Stunden), wozu die Erfahrungen berechtigten. Während der Wägung wurden die Röhren durch Kappen verschlossen, und trat eine Gewichtsveränderung innerhalb dieser Zeit nicht ein.

Die Tabellen 2—4 enthalten die Resultate. — Unter *a* stehen die Gewichtsverluste bis zum Tage der nächsten Wägung; unter *b* die Gewichtsverluste berechnet auf je 24 Stunden; *c* gibt die relativen Dampfspannungen, d. h. nach Müller-Erzbach die Quotienten aus dem Gewichtsverlust des Salzes durch den des Wassers in der gleichen Zeit.

Tabelle 2.

Röhre 5 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	I. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 0,2576 g			II. Pulver Gew.: 0,6791 g			III. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 3,0482 g			Wasser	
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*
19. Jan.	0,0006	0,0006	0,27	0,0007	0,0007	0,32	0,0011	0,0011	0,50	0,0022	0,0022
20. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0005	0,0005	0,22	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023
21. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023
22. „	0,0007	0,0007	0,32	0,0007	0,0007	0,32	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022
23. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,32	0,0011	0,0011	0,48	0,0023	0,0023
24. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,25	0,0010	0,0010	0,43	0,0024	0,0024
25. „	0,0007	0,0007	0,30	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023
26. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023
27. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023
28. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023
29. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023
30. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024
31. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,29	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024
1. Febr.	0,0007	0,0007	0,29	0,0007	0,0007	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024
2. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,39	0,0023	0,0023
3. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024
4. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024
	Mittel:		*0,265*			*0,271*			*0,362*		
5. „	0,0005	0,0005	0,24	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021
6. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021
7. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0007	0,0007	0,35	0,0020	0,0020
8. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020
9. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020
10. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020
11. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020
12. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0007	0,0007	0,35	0,0011	0,0011	0,55	0,0020	0,0020
13. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0006	0,0006	0,29	0,0011	0,0011	0,52	0,0021	0,0021
14. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0005	0,0005	0,23	0,0007	0,0007	0,32	0,0022	0,0022
15. „	0,0005	0,0005	0,24	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021
16. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022
17. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022
18. „	0,0005	0,0005	0,25	0,0006	0,0006	0,30	0,0010	0,0010	0,50	0,0020	0,0020
19. „	0,0006	0,0006	0,27	0,0005	0,0005	0,23	0,0009	0,0009	0,41	0,0022	0,0022
	Mittel:		*0,271*			*0,286*			*0,385*		

(Fortsetzung von Tabelle 2.)

Zeit der Wägungen 1886	I. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 0,2576 g			II. Pulver Gew.: 0,6791 g			III. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 3,0482 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
20. Febr.	0,0006	0,0006	0,27	0,0005	0,0005	0,23	0,0009	0,0009	0,41	0,0022	0,0022	4,2°
21. „	0,0005	0,0005	0,21	0,0006	0,0006	0,25	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024	4,2
23. „	0,0010	0,0005	0,23	0,0010	0,0005	0,23	0,0014	0,0007	0,32	0,0044	0,0022	4,2
24. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0008	0,0008	0,36	0,0022	0,0022	4,4
27. „	0,0015	0,0005	0,22	0,0018	0,0006	0,26	0,0025	0,00083	0,36	0,0068	0,00227	4,4
1. März	0,0016	0,0005	0,25	0,0018	0,0006	0,28	0,0023	0,00077	0,35	0,0065	0,00217	3,6
3. „	0,0006	0,0006	0,28	0,0006	0,0006	0,28	0,0008	0,0008	0,38	0,0021	0,00210	4,2
5. „	0,0016	0,00053	0,23	0,0018	0,0006	0,26	0,0024	0,0008	0,34	0,0070	0,00233	4,1
10. „	0,0016	0,0004	0,19	0,0023	0,00057	0,26	0,0031	0,00077	0,35	0,0087	0,00217	4,0
14. „	0,0032	0,00053	0,25	0,0033	0,00055	0,26	0,0046	0,00077	0,36	0,0128	0,00213	3,6
20. „	0,0015	0,0005	0,24	0,0016	0,00053	0,25	0,0021	0,0007	0,33	0,0063	0,0021	3,4
25. „	0,0032	0,00053	0,25	0,0031	0,00052	0,24	0,0045	0,00075	0,34	0,0130	0,00217	4,5
	Mittel:		*0,237*			*0,255*			*0,369*			*4,06*
1. April	0,0047	0,00069	0,29	0,0040	0,00057	0,24	0,0059	0,00084	0,35	0,0169	0,00241	6,9
6. „	0,0055	0,00079	0,28	0,0036	0,00051	0,18	0,0063	0,00090	0,32	0,0196	0,00280	7,6
13. „	0,0036	0,00072	0,26	0,0033	0,00066	0,24	0,0049	0,00098	0,34	0,0142	0,00284	7,8
22. „	0,0072	0,00080	0,27	0,0072	0,00080	0,27	0,0087	0,00097	0,33	0,0265	0,00294	8,4
30. „	0,0070	0,00087	0,24	0,0070	0,00087	0,24	0,0089	0,00111	0,30	0,0257	0,00369	9,1
9. Mai	0,0078	0,00087	0,28	0,0080	0,00089	0,29	0,0100	0,00111	0,36	0,0280	0,00311	8,9
16. „	0,0063	0,00090	0,27	0,0073	0,00102	0,32	0,0089	0,00127	0,38	0,0232	0,00331	10,2
	Mittel:		*0,270*			*0,254*			*0,340*			*8,41*
28. „	0,0065	0,00093	0,26	0,0077	0,00110	0,31	0,0091	0,00180	0,37	0,0246	0,00351	12,9
30. „	0,0080	0,00114	0,26	0,0101	0,00144	0,38	0,0120	0,00171	0,39	0,0304	0,00434	14,5
5. Juni	0,0021	0,0008	—	0,0099	0,00141	0,35	0,0112	0,00160	0,39	0,0285	0,00407	14,3
6. „	0,0017	0,0003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9. „	0,0017	0,0000	—	0,0218	0,00156	0,19	0,0254	0,00181	0,21	0,1143	0,00816	14,5
	Mittel:		—			*0,295*			*0,340*			*14,05*

Rest für Reihe I: 1,137 Mol. H_2O.

Tabelle 3.

Röhre 10 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	IV. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 2,4022 g			V. Pulver Gew.: 4,8663 g			VI. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 8,2227 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
19. Jan.	0,0032	0,0032	0,31	0,0024	0,0024	0,23	0,0036	0,0036	0,35	0,0103	0,0103	4,4
20. „	0,0031	0,0031	0,29	0,0025	0,0025	0,24	0,0033	0,0033	0,32	0,0104	0,0104	4,2
21. „	0,0035	0,0035	0,34	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0104	0,0104	4,8
22. „	0,0030	0,0030	0,30	0,0024	0,0024	0,24	0,0035	0,0035	0,35	0,0100	0,0100	4,5
23. „	0,0029	0,0029	0,28	0,0025	0,0025	0,24	0,0036	0,0036	0,35	0,0102	0,0102	4,4
24. „	0,0031	0,0031	0,30	0,0026	0,0026	0,25	0,0034	0,0034	0,33	0,0102	0,0102	4,3
25. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0103	0,0103	4,1
26. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0034	0,0033	0,33	0,0102	0,0102	4,3
27. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0102	0,0102	4,7
28. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0026	0,0026	0,25	0,0038	0,0038	0,37	0,0102	0,0102	4,9
29. „	0,0029	0,0029	0,28	0,0026	0,0026	0,25	0,0038	0,0038	0,37	0,0102	0,0102	4,9
30. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0029	0,0029	0,28	0,0036	0,0036	0,35	0,0104	0,0104	4,9
31. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0036	0,0036	0,34	0,0105	0,0105	4,9
1. Febr.	0,0030	0,0030	0,29	0,0030	0,0030	0,29	0,0036	0,0036	0,35	0,0104	0,0104	4,8
2. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0036	0,0036	0,34	0,0105	0,0105	4,8
3. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0037	0,0037	0,35	0,0105	0,0105	4,7
4. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0030	0,0030	0,29	0,0037	0,0037	0,35	0,0104	0,0104	4,5
	Mittel:		*0,292*			*0,263*			*0,345*			*4,59*
5. „	0,0025	0,0025	0,29	0,0022	0,0022	0,25	0,0030	0,0030	0,34	0,0087	0,0087	3,2
6. „	0,0026	0,0026	0,30	0,0022	0,0022	0,25	0,0030	0,0030	0,34	0,0087	0,0087	3,1
7. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,2
8. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,3
9. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,3
10. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,2
11. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0031	0,0031	0,35	0,0088	0,0088	3,2
12. „	0,0022	0,0022	0,25	0,0018	0,0018	0,21	0,0029	0,0029	0,34	0,0086	0,0086	3,5
13. „	0,0028	0,0028	0,31	0,0024	0,0024	0,26	0,0027	0,0027	0,30	0,0091	0,0091	3,3
14. „	0,0028	0,0028	0,31	0,0026	0,0026	0,29	0,0033	0,0033	0,37	0,0090	0,0090	3,6
15. „	0,0027	0,0027	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0031	0,0031	0,33	0,0094	0,0094	3,6
16. „	0,0028	0,0028	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0031	0,0031	0,33	0,0095	0,0095	3,8
17. „	0,0028	0,0028	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0032	0,0032	0,34	0,0095	0,0095	3,8
18. „	0,0030	0,0030	0,30	0,0026	0,0026	0,26	0,0033	0,0033	0,38	0,0100	0,0100	3,8
19. „	0,0026	0,0026	0,27	0,0024	0,0024	0,25	0,0035	0,0035	0,37	0,0095	0,0095	3,9
	Mittel:		*0,287*			*0,257*			*0,340*			*3,45*

(Fortsetzung von Tabelle 3.)

eit der Wägungen 1886	IV. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 2,4022 g			V. Pulver Gew.: 4,8663 g			VI. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 8,2227 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
. Febr.	0,0026	0,00260	0,27	0,0024	0,00240	0,25	0,0035	0,00350	0,37	0,0095	0,00950	4,2°
. „	0,0030	0,00300	0,31	0,0026	0,00260	0,27	0,0031	0,00310	0,32	0,0097	0,00970	4,2
. „	0,0057	0,00285	0,29	0,0052	0,00260	0,26	0,0064	0,00320	0,33	0,0196	0,00980	4,2
. „	0,0030	0,00300	0,30	0,0029	0,00290	0,29	0,0032	0,00320	0,32	0,0101	0,01010	4,4
. „	0,0089	0,00297	0,30	0,0080	0,00267	0,27	0,0095	0,00317	0,32	0,0300	0,01000	4,4
. März	0,0079	0,00263	0,28	0,0074	0,00247	0,26	0,0091	0,00303	0,32	0,0280	0,00933	3,6
„	0,0026	0,00260	0,27	0,0025	0,00250	0,26	0,0026	0,00260	0,27	0,0096	0,00960	4,2
„	0,0089	0,00297	0,29	0,0083	0,00273	0,27	0,0094	0,00313	0,31	0,0303	0,01010	4,1
„	0,0110	0,00275	0,29	0,0105	0,00262	0,27	0,0119	0,00297	0,31	0,0384	0,00960	4,0
„	0,0151	0,00252	0,27	0,0148	0,00247	0,27	0,0172	0,00287	0,31	0,0551	0,00918	3,6
„	0,0072	0,00240	0,26	0,0074	0,00247	0,27	0,0086	0,00287	0,31	0,0276	0,00920	3,4
„	0,0152	0,00253	0,26	0,0158	0,00263	0,27	0,0184	0,00307	0,32	0,0579	0,00965	4,5
	Mittel:		*0,282*			*0,267*			*0,317*			*4,06*
. April	0,0204	0,00291	0,28	0,0207	0,00296	0,28	0,0294	0,00420	0,39	0,0738	0,01054	6,9
. „	0,0228	0,00326	0,27	0,0252	0,00360	0,30	0,0293	0,00420	0,35	0,0849	0,01212	7,6
. „	0,0181	0,00362	0,29	0,0175	0,00350	0,28	0,0217	0,00434	0,35	0,0621	0,01242	7,8
. „	0,0341	0,00379	0,28	0,0350	0,00387	0,30	0,0413	0,00459	0,36	0,1160	0,01287	8,4
. „	0,0334	0,00417	0,30	0,0346	0,00432	0,31	0,0400	0,00500	0,36	0,1104	0,01380	9,1
. Mai	0,0369	0,00410	0,31	0,0366	0,00407	0,30	0,0435	0,00483	0,36	0,1202	0,01335	8,9
. „	0,0307	0,00384	0,30	0,0295	0,00369	0,29	0,0374	0,00467	0,37	0,1018	0,01272	10,2
	Mittel:		*0,290*			*0,294*			*0,362*			*8,41*
. Juni	0,1220	0,00610	0,34	0,1069	0,00534	0,30	0,1401	0,00705	0,39	0,3609	0,01804	14,3
. „	0,0946	0,00676	0,34	0,0842	0,00614	0,31	0,1100	0,00786	0,40	0,2766	0,01976	14,5
. Juli	0,0895	0,00639	0,33	0,0813	0,00581	0,30	0,1044	0,00746	0,39	0,2678	0,01909	14,3
. Aug.	0,1977	0,00520	0,24	0,2487	0,00654	0,30	0,3336	0,00878	0,41	0,8201	0,02158	16,2
	Mittel:		*0,312*			*0,302*			*0,397*			*14,82*

Rest für Reihe IV: 1,119 Mol. H_2O.

Tabelle 4.

Röhre 15 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	VII. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 5,4967 g			VIII. Pulver Gew. 9,8298 g			IX. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 12,1714 g			Wasser	
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*
19. Jan.	0,0074	0,0074	0,34	0,0054	0,0054	0,25	0,0077	0,0077	0,35	0,0217	0,0217
20. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0054	0,0054	0,25	0,0077	0,0077	0,36	0,0215	0,0215
21. „	0,0075	0,0075	0,35	0,0056	0,0056	0,26	0,0079	0,0079	0,37	0,0215	0,0215
22. „	0,0070	0,0070	0,33	0,0057	0,0057	0,27	0,0080	0,0080	0,38	0,0211	0,0211
23. „	0,0072	0,0072	0,34	0,0056	0,0056	0,26	0,0077	0,0077	0,36	0,0212	0,0212
24. „	0,0073	0,0073	0,34	0,0057	0,0057	0,27	0,0076	0,0076	0,35	0,0214	0,0214
25. „	0,0070	0,0070	0,33	0,0059	0,0059	0,27	0,0077	0,0077	0,36	0,0215	0,0215
26. „	0,0071	0,0071	0,33	0,0060	0,0060	0,28	0,0078	0,0078	0,36	0,0216	0,0216
27. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0060	0,0060	0,28	0,0079	0,0079	0,36	0,0217	0,0217
28. „	0,0073	0,0073	0,33	0,0060	0,0060	0,27	0,0080	0,0080	0,37	0,0218	0,0218
29. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0059	0,0059	0,27	0,0080	0,0080	0,37	0,0218	0,0218
30. „	0,0073	0,0073	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0080	0,0080	0,36	0,0221	0,0221
31. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0065	0,0065	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221
1. Febr.	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0082	0,0082	0,37	0,0222	0,0222
2. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221
3. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0082	0,0082	0,37	0,0222	0,0222
4. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221
	Mittel:		*0,333*			*0,274*			*0,364*		
5. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183
6. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183
7. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183
8. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183
9. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183
10. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0184	0,0184
11. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0184	0,0184
12. „	0,0059	0,0059	0,31	0,0052	0,0052	0,28	0,0064	0,0064	0,34	0,0188	0,0188
13. „	0,0059	0,0059	0,31	0,0050	0,0050	0,26	0,0062	0,0062	0,33	0,0190	0,0190
14. „	0,0061	0,0061	0,32	0,0054	0,0054	0,28	0,0063	0,0063	0,33	0,0190	0,0190
15. „	0,0063	0,0063	0,31	0,0056	0,0056	0,28	0,0066	0,0066	0,33	0,0201	0,0201
16. „	0,0064	0,0064	0,31	0,0057	0,0057	0,28	0,0066	0,0066	0,32	0,0203	0,0203
17. „	0,0064	0,0064	0,32	0,0057	0,0057	0,28	0,0066	0,0066	0,33	0,0202	0,0202
18. „	0,0065	0,0065	0,31	0,0058	0,0058	0,28	0,0071	0,0071	0,35	0,0204	0,0204
19. „	0,0065	0,0065	0,31	0,0052	0,0052	0,26	0,0066	0,0066	0,33	0,0201	0,0201
	Mittel:		*0,316*			*0,277*			*0,334*		

(Fortsetzung von Tab. 4.)

	VII. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 5,4967 g			VIII. Pulver Gew.: 9,8298 g			IX. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 12,1714 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
ebr.	0,0065	0,00650	0,32	0,0052	0,00520	0,25	0,0066	0,00660	0,33	0,0201	0,02010	4,2°
„	0,0199	0,00663	0,32	0,0170	0,00567	0,27	0,0203	0,00677	0,33	0,0620	0,02067	4,2
„	0,0064	0,00640	0,31	0,0055	0,00550	0,27	0,0069	0,00690	0,33	0,0205	0,02050	4,4
„	0,0204	0,00680	0,32	0,0183	0,00610	0,28	0,0220	0,00733	0,34	0,0640	0,02133	4,4
März	0,0192	0,00640	0,34	0,0162	0,00540	0,28	0,0197	0,00657	0,34	0,0570	0,01900	3,6
„	0,0062	0,00620	0,30	0,0055	0,00550	0,27	0,0066	0,00660	0,32	0,0205	0,02050	4,2
„	0,0203	0,00677	0,31	0,0199	0,00663	0,31	0,0221	0,00737	0,34	0,0642	0,02140	4,1
„	0,0253	0,00632	0,31	0,0223	0,00557	0,28	0,0275	0,00687	0,34	0,0805	0,02012	4,0
„	0,0367	0,00612	0,31	0,0321	0,00535	0,27	0,0400	0,00667	0,34	0,1164	0,01960	3,6
„	0,0177	0,00590	0,30	0,0162	0,00540	0,28	0,0199	0,00663	0,34	0,0583	0,01943	3,4
„	0,0379	0,00632	0,31	0,0337	0,00562	0,28	0,0415	0,00694	0,34	0,1211	0,02018	4,5
	Mittel:		*0,314*			*0,276*			*0,335*			*4,06*
pril	0,0491	0,00701	0,31	0,0443	0,00633	0,28	0,0544	0,00777	0,35	0,1563	0,02233	6,9
„	0,0570	0,00814	0,32	0,0530	0,00757	0,30	0,0641	0,00916	0,36	0,1757	0,02510	7,6
„	0,0412	0,00824	0,30	0,0388	0,00776	0,28	0,0564	0,01128	0,41	0,1383	0,02766	7,8
„	0,0752	0,00835	0,31	0,0726	0,00807	0,30	0,0874	0,00971	0,37	0,2407	0,02674	8,4
„	0,0723	0,00904	0,31	0,0698	0,00872	0,30	0,0862	0,01077	0,37	0,2290	0,02862	9,1
Mai	0,0767	0,00852	0,30	0,0716	0,00795	0,28	0,0934	0,01038	0,37	0,2509	0,02788	8,9
„	0,0569	0,00813	0,35	0,0568	0,00632	0,27	0,0802	0,00891	0,38	0,2089	0,02321	10,2
	Mittel:		*0,314*			*0,287*			*0,374*			*8,41*
uni	0,2535	0,01267	0,34	0,2205	0,01102	0,29	0,3054	0,01522	0,41	0,7492	0,03746	14,3
„	0,1966	0,01404	0,34	0,1771	0,01264	0,31	0,2348	0,01677	0,41	0,5732	0,04094	14,5
uli	0,1867	0,01334	0,84	0,1695	0,01211	0,31	0,2212	0,01580	0,40	0,5526	0,03941	14,3
ug.	0,4506	0,01186	0,27	0,5298	0,01391	0,31	0,7063	0,01858	0,41	0,6887	0,04444	16,2
	Mittel:		*0,322*			*0,305*			*0,407*			*14,82*

Rest für Reihe VII: 1,056 Mol. H_2O.

Die Columnen *b* zeigen, dass die Beobachtungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, da die täglichen Wägungen, wenn überhaupt Differenzen, so doch nur solche von wenigen Zehntelmilligrammen ergaben. Wenn trotzdem hin und wieder Sprünge in den relativen Dampfspannungen aber unregelmässig zu verschiedenen Zeiten auftreten, so können diese nur durch fehlerhafte Wägungen der Wasserröhren veranlasst worden sein, denn durch die geringsten Erschütterungen

derselben beim Herausnehmen aus dem Exsiccator, dem Transport nach der Wage etc. zieht sich das Wasser an den inneren Gefässwänden in die Höhe, sodass dadurch seine Oberfläche vergrössert wird, und die nächste Wägung einen zu grossen Wasserverlust ergeben muss. Namentlich zeigt sich diese Fehlerquelle bei den weiteren Röhren, da bei den engsten infolge der bedeutenden Oberflächenspannung eine Bewegung des Niveaus fast nie oder höchst selten bemerkbar war. Daher zeigt Tabelle 5, dass bei den weiteren Röhren der beobachtete Gewichtsverlust des Wassers oft nicht unwesentlich von dem in Bezug auf die engste Röhre berechneten abweicht.

Tabelle 5.

Zeit der Wägung	Röhre I. Wasserverl. beob.	Röhre II. Wasserverlust beob.	Röhre II. Wasserverlust ber.	Röhre III. Wasserverlust beob.	Röhre III. Wasserverlust ber.
29. Jan.	0,0023 g	0,0102 g	0,0092 g	0,0218 g	0,0207 g
3. Febr.	0,0024	0,0105	0,0096	0,0222	0,0216
6. „	0,0020	0,0087	0,0080	0,0183	0,0180
7. „	0,0021	0,0088	0,0084	0,0183	0,0189
14. „	0,0022	0,0090	0,0088	0,0190	0,0198
3. März	0,0021	0,0096	0,0084	0,0205	0,0189
13. April	0,00284	0,01242	0,01136	0,02766	0,02556
9. Mai	0,00311	0,01335	0,01244	0,02788	0,02799
5. Juni	0,00407	0,01804	0,01628	0,03746	0,03663

Dieser Tabelle liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass nach älteren Versuchen Stefan's[1]) und nach solchen von Müller-Erzbach[2]) die aus Röhren verdunsteten Wassermengen direct proportional dem Querschnitt derselben sind. Neuere Versuche Stefan's[3]) ergaben, dass „die Verdampfungsmenge nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Flächeninhalte des Beckens, sondern dem Umfange desselben proportional ist."

Die bedeutenden Abweichungen der letzten Beobachtungsdaten von den berechneten können ausserdem noch dadurch verursacht worden sein, dass infolge der langen Beobachtungszeit die Oberfläche des Wassers einige Millimeter gesunken

1) J. Stefan, Wien. Ber. **68.** 2. Abth. p. 385. 1873.

2) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23.** p. 609. 1884.

3) J. Stefan, Wien. Ber. **83.** 2. Abth. 5. Mai 1881. Wied. Ann. **17.** p. 556. 1882.

war und sich dadurch nicht unwesentlich vergrössert hatte. Aber auch die Oberfläche des Zinksulfats konnte im Laufe der Zeit nicht constant bleiben, da das Salz allmählich zusammensank. Und wenn auch die täglichen Gewichtsverluste nur geringe Abweichungen voneinander aufweisen, so sind dieselben doch auf den Quotienten aus der Gewichtsabnahme des Salzes durch die des Wassers, also auf die relativen Dampfspannungen, nicht unwesentlich von Einfluss. So beträgt z. B. bei Röhre I Tab. 2 der Gewichtsverlust (0,0007 g) vom 31. Januar nur 0,089 % mehr als der vom 30. Januar (0,0006 g), bezogen auf den Wassergehalt des Salzes (0,11302 g), die relativen Dampfspannungen (0,29 und 0,25) differiren dagegen um 16 %; für den 5. und 6. Februar sind die betreffenden Zahlen 0,088 %, resp. 20,834 %, und die relative Dampfspannung am 14. Februar ist sogar um 23,333 % kleiner als die vom 13. Februar, während die zugehörigen Gewichtsverluste wiederum nur um 0,088 % voneinander abweichen. Man sieht also, dass bei Anwendung so kleiner Quantitäten wie die, mit denen Hr. Müller-Erzbach gearbeitet hat (nämlich: 1,156 g grosse Krystalle, Wassergehalt: 0,508 g; 0,2875 g kleine Krystalle, Wassergehalt: 0,126 g)[1]), eine Gewichtsdifferenz von nur 0,0001 g eine sehr bedeutende Differenz in der relativen Dampfspannung zur Folge haben kann. Eine Anwendung grösserer Quantitäten ist aber wiederum nicht rathsam, da durch die übermässig lange Versuchsdauer andere störende Einflüsse, wie beispielsweise Vergrösserung der Oberflächen, Bildung verschieden grosser Kanälchen im Innern der Substanz, sich geltend machen können.

Die aus meinen Versuchen abgeleiteten relativen Dampfspannungen zeigen, dass die Krystalle grössere Werthe derselben liefern als pulverförmige Substanzen, wie eine Vergleichung der Reihen III^c, IV^c, VI^c, VII^c und IX^c einerseits mit II^c, V^c und VIII^c andererseits ergibt, und dass, namentlich bei Anwendung von Krystallen, die Dampfspannung mit dem Quantum der Substanz wächst, wie aus einer Vergleichung der Reihen I^c mit III^c, IV^c mit VI^c und VII^c mit IX^c ersichtlich ist. Es folgt dies ohne weiteres daraus, dass die freie

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. 26. p. 417. 1885.

Oberfläche von Krystallen eine grössere sein muss als die einer pulverförmigen, in einer gleichweiten Röhre befindlichen Aggregation, wie dies schon p. 209 angedeutet worden ist. Sämmtliche Einzelresultate, sowie insbesondere die in den Tabellen 2—4 verzeichneten Mittelwerthe rechtfertigen die Behauptung:

dass die Methode von Müller-Erzbach durchaus unsichere, und von jeweiligen Umständen abhängige Resultate liefert, sie also zur Bestimmung der relativen Dampfspannungen nicht zu verwerthen ist und in keiner Weise an die Stelle der barometrischen Methode gesetzt werden kann.

Wenn Hr. Müller-Erzbach ferner meint, dass die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze mit der Temperatur zunehme, so bin ich allerdings, zunächst gestützt auf meine Versuche, der Ansicht, dass dieselbe innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nahezu eine constante Grösse sei. Dafür sprechen auch die in Tabelle 6 wiedergegebenen, von Müller-Erzbach selbst bei einer 10—20° höheren Temperatur, aber unter sonst völlig gleichen Bedingungen gefundenen relativen Dampfspannungen.

Tabelle 6.

Relative Dampfspannung des Zinksulfats

nach Müller-Erzbach:

Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel D.	Temp.	Rel. D.
17,5°	0,41	22—24°	0,35	19,0°	0,22
16,5	0,33	24,0	0,29	23,0	0,30
16,0	0,35	22,0	0,24	22,0	0,30
16,5	0,33	21,0	0,18	23,0	0,19
19,0	0,32	18,5	0,37		
20,0	0,37	16,5	0,35		
22,0	0,36	16,5	0,35		
23,0	0,35	17,0	0,14		

nach Schulze:

Temp.	Rel. D.								
4,59°	0,26	0,27	0,36	0,29	0,26	0,34	0,33	0,27	0,36
3,45	0,27	0,29	0,38	0,28	0,26	0,34	0,32	0,28	0,33
4,06	0,23	0,25	0,36	0,28	0,27	0,32	0,31	0,28	0,33
8,41	0,27	0,25	0,34	0,29	0,29	0,36	0,31	0,29	0,37
14,05	0,26	0,29	0,34	0,31	0,30	0,40	0,32	0,30	0,41

Endlich sprechen dafür die aus den directen Beobachtungen des Hrn. G. Wiedemann[1]) berechneten relativen Dampfspannungen, wie sie in Tabelle 7 verzeichnet sind.

Tabelle 7.

Relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze, berechnet nach den Versuchen von G. Wiedemann.

Schwefelsaure Magnesia.

I. Reihe.		II. Reihe.	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
24,3°	0,791	11,6°	0,941
35,0	0,851	22,2	0,804
40,2	0,834	30,0	0,888
45,4	0,835	40,0	0,859
51,9	0,819	50,0	0,824
61,2	0,821	60,0	0,823
61,8	0,819	70,4	0,802
70,2	0,804	80,0	0,778

Schwefelsaures Zinkoxyd.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel.D.	Temp.	Rel. D.
16,5°	0,521	60,0°	0,765	11,6°	0,569
22,0	0,639	66,0	0,744	20,2	0,574
30,0	0,641	70,0	0,732	30,0	0,644
34,5	0,700	78,8	0,765	40,0	0,794
40,0	0,805	85,5	0,830	50,0	0,808
45,0	0,805	88,0	0,877	60,0	0,782
50,0	0,787				

Schwefelsaures Cobaltoxydul.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
22,1°	0,803	64,9°	0,891	13,6°	0,845
25,1	0,729	70,0	0,888	20,0	0,770
30,2	0,774	75,0	0,875	26,2	0,759
35,0	0,828	80,0	0,864	35,0	0,851
40,0	0,868	85,0	0,871	45,0	0,910
45,0	0,872	90,0	0,852	55,0	0,904
50,0	0,853			65,0	0,900
55,0	0,902			75,0	0,883
60,0	0,896			83,0	0,868

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelb. p. 474. 1874.

Schwefelsaures Nickeloxydul.

I. Reihe.				II. Reihe.	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
20,2°	0,937	65,0°	0,876	13,6°	0,965
25,0	0,818	70,0	0,876	20,0	0,873
30,0	0,835	75,0	0,865	26,2	0,905
35,0	0,871	80,1	0,862	35,0	0,919
40,0	0,854	85,2	0,844	45,0	0,892
45,2	0,833	90,0	0,831	55,0	0,899
50,0	0,885			65,0	0,888
56,0	0,878			75,0	0,872
60,0	0,878			83,0	0,856

Schwefelsaures Eisenoxydul.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
21,0°	0,719	80,0°	0,908	20,0°	0,626
25,5	0,695	85,0	0,918	25,0	0,563
29,9	0,675	90,0	0,910	30,0	0,644
36,3	0,708	93,5	0,914	35,8	0,675
40,4	0,733			40,2	0,722
45,0	0,772			45,2	0,789
50,0	0,813			50,2	0,778
56,3	0,873			55,2	0,873
59,9	0,869			60,0	0,882
65,0	0,874			65,0	0,861
70,0	0,880			70,2	0,946
75,0	0,911			75,1	0,915

Da die relativen Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze, auch wenn sie von der Temperatur abhängig sein sollten, für dieselben Temperaturen dieselben bleiben müssen, gleichviel nach welcher Methode sie erhalten worden sind, so sprechen die Wiedemann'schen Resultate aufs entschiedenste gegen die Anwendbarkeit der Methode von Müller-Erzbach, insofern sie zeigen, dass das Verhalten wasserhaltiger Salze allein unter dem Einflusse der Temperatur ein ganz anderes ist, als wenn dieselben zugleich auch der Einwirkung hygroskopischer Mittel ausgesetzt sind.

Ist aber die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze, wie ich vermuthe, eine constante Grösse, so dürfte die Kenntniss derselben insofern von Wichtigkeit sein, als man mit ihrer Hülfe die absolute Dampfspannung der betreffenden Salze aus der des Wassers berechnen kann, wenn für eine bestimmte Temperatur die relative Dampfspannung nach der barometrischen Methode gefunden worden ist.

Hr. Müller-Erzbach zieht aus seinen Werthen, die er für die relativen Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze gefunden hat, einen Schluss auf die Constitution derselben und gibt z. B. dem Zinkvitriol die Formel:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{H_2O} + 5H_2O.$$

Hiernach wäre ein Molecül H_2O, wohl das sogenannte Constitutionswasser, welches erst über 200° ausgetrieben wird, am festesten mit dem wasserfreien Zinksulfat verbunden. Etwas weniger fest ist ein zweites H_2O, das unter dem horizontalen Strich stehende; am wenigsten fest, aber unter sich gleich stark gebunden würden die letzten fünf, hinter dem verticalen Strich stehenden Molecüle.

So findet er nacheinander bei Vergleichung der übrigens in ungleichen Zeiten aus dem Salz und dem Wasser fortgegangenen Wassermengen die im Mittel für diese Zeiten geltenden relativen Dampfspannungen in einer ersten Reihe:

Wasserverlust: 5,073 Mol.

0,41—0,33—0,35—0,33—0,30—0,32—0,37—0,36—0,35—0,35—0,29;

ferner:

Wasserverlust: 0,8405 Mol.

0,24—0,18—0,02.

Da hiernach der Wasserverlust des Salzes etwa 5 Molecüle beträgt, wenn die relative Dampfspannung auf 0,29 gesunken ist, und von da ab die letztere schneller abfällt, als vorher, so glaubt Hr. Müller-Erzbach schliessen zu können, dass das sechste Wassermolecül fester an das wasserfreie Salz gebunden sei als die ersten fünf.

In einer zweiten Reihe findet derselbe einen Abfall der relativen Dampfspannung nach dem Fortgang von 2 Molecülen H_2O, sodann nach Abspaltung von drei weiteren Molecülen, worauf der Rest unter bedeutend verminderter Dampfspannung entweicht. Die relativen Dampfspannungen für diese drei Perioden sind durch die Zahlen:

2 Mol.	3 Mol.	Rest
0,37—0,35—0,35;	0,14—0,22—0,30—0,30—0,19;	0,06

gegeben. Wir wollen hier nur auf die Unregelmässigkeiten in

der zweiten Periode aufmerksam machen. Will man die letzten Resultate, auf die Hr. Müller-Erzbach selbst mehr Gewicht legt, als auf die ersteren, von denen er sagt, sie seien „wegen der Ungleichheit der Vergleichsröhre mit unverbundenem Wasser weniger genau," gelten lassen, so könnte man doch wohl dem Zinkvitriol keine andere Constitutionsformel ertheilen als:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{H_2O} + 3H_2O + 2H_2O.$$

Hiernach wären die fünf ersten Molecüle H_2O doch nicht gleich stark gebunden, wie Hr. Müller-Erzbach vorher behauptet hat. Uebrigens stimmen meine Resultate auch hier in keiner Weise mit denen des Hrn. Müller-Erzbach überein. Vielmehr ist der Wasserverlust des Salzes innerhalb gleicher Zeiten sehr nahe gleich, bis er im ganzen fast sechs Molecüle beträgt. Die relativen Dampfspannungen bleiben ebenfalls bis dahin nahe constant.

Etwaige Sprünge und Unregelmässigkeiten sind den schon oben erwähnten Fehlerquellen zuzuschreiben, nämlich der ungleichen Benetzung der Wände der mit Wasser gefüllten Röhren, sowie den Erschütterungen des Salzes, wodurch die Wasser abdunstende Oberfläche desselben geändert wird.

Eine einfache Ueberlegung zeigt von vornherein, dass der Verlauf des Verwitterungsprocesses kein anderer sein kann, als wie er von mir gefunden und in den Tabellen 2—4 dargestellt ist. Angenommen, es seien fünf Molecüle Wasser weniger fest gebunden als das sechste und dieses wieder schwächer als das siebente, und diese schwächere Bindung gebe sich durch eine grössere Dampfspannung, resp. schnellere Verwitterung zu erkennen, so müssten sich die sieben Molecüle Wasser des Zinkvitriols von vornherein in drei Gruppen — 5 Mol., 1 Mol. und 1 Mol. — theilen, von denen die letzteren beiden nicht eher zur Verdunstung gelangen, als bis die erstere auch von den untersten Partien des Salzes aus vollständig entwichen ist, sodass sich also zunächst ein zweifach gewässertes Zinksulfat bildet, das nunmehr in ein einfach gewässertes übergeht, was aber nicht denkbar ist. Hingegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die obersten Par-

tien des Salzes erst vollständig verwittern, noch ehe die unteren irgend welchen Wasserverlust erlitten haben, was man auch daraus ersehen kann, dass die unteren Krystalle noch vollständig durchsichtig sind oder ihr ursprüngliches Aussehen haben, während die obersten Schichten bereits vollständig oder wenigstens ziemlich stark verwittert sind. Allmählich schreitet die Verwitterung nach der Tiefe vor, und zwar rückt das Wasser der unteren Schichten in dem Maasse nach oben, als die oberen Schichten nicht mehr im Stande sind, diejenige Wassermenge zu liefern, die unter den gegebenen Bedingungen zur Verdunstung gelangen kann. Hieraus erklärt sich die in gleichen Zeiten beobachtete gleiche Gewichtsabnahme und der Abfall der Dampfspannung kurz vor Beendigung des Verwitterungsprocesses.

Dass nicht volle sechs Molecüle Wasser entweichen, hat einfach darin seinen Grund, dass das entwässerte oder wenigstens zum grossen Theil entwässerte Zinksulfat ebenfalls hygroskopisch ist, und deshalb die Verwitterung dann zum Stillstand kommen muss, wenn dasselbe der concentrirten Schwefelsäure in Bezug auf die Affinität zum Wasser das Gleichgewicht hält.

Nach alledem kann ich dem Zinkvitriol keine andere Constitutionsformel ertheilen als:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{6H_2O}.$$

Hr. Müller-Erzbach nimmt nun Bezug auf die Versuche von Mitscherlich[1]) und Marignac[2]) einerseits und die von Schindler[3]) und Kühn[4]) andererseits und ergreift für letztere Partei; jedenfalls weil seiner Meinung nach deren Resultate am besten mit den seinigen übereinzustimmen scheinen, insofern sie glauben, ein zweifach gewässertes Zinksulfat gefunden zu haben. Hinsichtlich der gegentheiligen Versuche sagt er[5]): „Eine Veränderung der Dissociation hinter dem sechsten Molecül des Krystallwassers, wie es der von Mitscherlich und Marignac

1) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie **2.** 2. Abth. p. 145. 1843.
2) Marignac, Ann. des Mines (5) **12.** p. 50. 1857.
3) Schindler, Magazin der Pharm. **31.** p. 181. 1829 od. 1830.
4) Kühn, Schweigg. Journ. **60.** p. 337. 1830.
5) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26.** p. 418. 1885.

über 30° ausgeschiedenen Verbindung $ZnSO_4 + 6H_2O$ entsprechen würde, findet entschieden nicht statt." Wenn aber seine Versuche ergeben, dass das letzte Molecül H_2O bei gewöhnlicher Temperatur nicht entweicht, so sollte ich doch wohl meinen, dass „eine Veränderung der Dissociation hinter dem sechsten Molecül des Krystallwassers" unzweifelhaft ausgesprochen ist. Freilich nimmt er eine Zusammengehörigkeit dieser sechs Molecüle nicht an, vielmehr gruppiren sich dieselben nach seiner ersten Versuchsreihe (p. 223) in 5 und 1, nach der zweiten (p. 223) in 2, 3 und 1 Mol. Meine Beobachtungen hingegen zeigen aufs unzweideutigste, dass, wie E. Mitscherlich zuerst nachgewiesen, in der That ein sechsfach gewässertes Zinksulfat existirt, dass also die bei gewöhnlicher Temperatur in vollkommen trockener Luft entweichenden sechs Molecüle Krystallwasser einen Complex bilden. Später hat Loewel[1]) die Existenz des Salzes $ZnSO_4 + 6H_2O$ durch Versuche nachgewiesen. Auch ist es mir, ebenso wie Marignac[2]) vielfach gelungen, nach der Methode Loewel's dieses Salz darzustellen. Dieses durch die unmittelbare Beobachtung nachgewiesene, durch seine vom gewöhnlichen Zinkvitriol abweichende Krystallform wohlcharakterisirte Hydrat findet sich in der Formel von Müller-Erzbach nicht vor.

Was hingegen die Versuche von Schindler anbelangt, so kann ich über dieselben nicht urtheilen, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich gewesen. — Kühn kocht Lösungen von Zinkvitriol, wobei sich ein weisses, sandiges Pulver ausscheidet; er filtrirt bei hoher Temperatur, analysirt und erhält Salze von verschiedenem Wassergehalt, der aber niemals vollen Molecülen entspricht. Dass diese Salze nicht rein sein können, ist aus der Versuchsform von vornherein ersichtlich. Bei vorschriftsmässiger Wiederholung der Kühn'schen Versuche erhielt ich Salze von ca. $1^1/_2$—3 Molecülen Wassergehalt, aber niemals ein gut charakterisirtes Hydrat, welche Erfahrung übrigens auch Hr. Müller-Erzbach gemacht hat. Die verschiedenen, von Kühn erhaltenen Hydrate mit 1, 2 und 5 Molecülen Wasser dürften also nur Mischungen des einfach

1) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **43.** p. 405. 1855.
2) Marignac, Ann. des Mines (5) **12.** p. 50. 1857.

gewässerten Salzes mit wasserhaltigerem sein. Eigenthümlicher Weise sagt Kühn[1]): „Offenbar ist hier eine Lücke, und das Hydrat mit 3 Wasser muss sich auf irgend eine Weise noch ergeben, wenn man nach Analogie mit anderen ähnlichen Reihen schliessen darf.“ Es ist mir unverständlich, warum Kühn nicht auch zwischen dem fünffach und siebenfach gewässerten Salz eine Lücke findet. Nachdem aber Mitscherlich das sechsfach gewässerte Salz dargestellt hat, und Müller-Erzbach das dreifach gewässerte gefunden haben will[2]), würden folgende Hydrate des Zinksulfats vorhanden sein:

$ZnSO_4 + H_2O$, $ZnSO_4 + 2H_2O$, $ZnSO_4 + 3H_2O$, $ZnSO_4 + 5H_2O$, $ZnSO_4 + 6H_2O$ und $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Existirten alle diese erwähnten Salze wirklich, so würde doch bei Fortgang jedes einzelnen Wassermolecüls sich ein Sprung in der relativen Dampfspannung bemerkbar machen. Indes, wie schon gesagt, habe ich einen solchen Sprung überhaupt erst nach dem Fortgang von sechs Molecülen Wasser aus $ZnSO_4 + 7H_2O$ beobachten können.

Hieran knüpfe ich noch die Mittheilung, dass der Zinkvitriol ein Löslichkeitsmaximum besitzt, welches zwischen 50 und 60° liegt. Um eine concentrirte Lösung dieses Salzes darzustellen, setzte ich von demselben so lange kochendem Wasser zu, bis eine Auflösung nicht mehr erfolgte, und die Flüssigkeit durch feinkörniges Salz ganz milchig wurde. Als ich die Flüssigkeit in einem Glase abkühlen liess, klärte sich dieselbe ohne Bildung eines Niederschlages von unten auf, und schliesslich trat eine vollständige Lösung ein. Bei darauf folgendem Erhitzen trübte sich die Flüssigkeit wieder und klärte sich beim Abkühlen, und zwar ging die Klärung in allen Fällen von unten aus. Zuweilen entstand unmittelbar nach dem Kochen ein Niederschlag, der sich, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, durch Umrühren mit einem Glasstabe vollkommen löste. Es unterliegt wohl

1) Kühn, Schweigg. Journ. **60.** p. 336. 1830.

2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26.** p. 417 (2. Versuchsreihe). 1885.

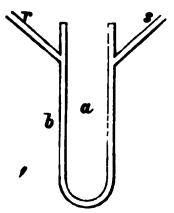
keinem Zweifel, dass das Löslichkeitsmaximum des Zinkvitriols ähnlich wie das des Glaubersalzes darin begründet ist, dass sich bei höherer Temperatur ein Salz mit weniger Wassergehalt und geringerer Löslichkeit als die des siebenfach gewässerten bildet.

Versuche mit schwefelsaurem Magnesium.

Da die Verwitterung des Zinksulfalts so langsam vor sich ging, wurde es mir nicht möglich, ähnliche Versuche mit anderen Salzen anzustellen, aber ich glaube, nicht zu kühn zu sein, wenn ich behaupte, dass man durch Beobachtung der Verwitterungsgeschwindigkeit wasserhaltiger Salze nicht zu denjenigen Constitutionsformeln geführt wird, welche Herr Müller-Erzbach für die von ihm untersuchten Salze aufstellt.

Ich habe mich jedoch anderweit mit dem Bittersalz beschäftigt und erlaube mir, meine diesbezüglichen Beobachtungen im Nachfolgenden mitzutheilen.

Um die von Herrn E. Wiedemann aufgefundene Modification in solchen Quantitäten darzustellen, die wenigstens eine genaue Dichtebestimmung gestatteten, liess ich mir vom hiesigen Glasbläser Goetze ein Gefäss von beistehender Form anfertigen. — *a* ist ein etwas weites Reagensglas, welches der Mantel *b* umgibt, dessen Rand mit dem des Reagensglases verschmolzen ist. Derselbe wurde mit Wasser gefüllt, und gestatteten die Röhren *r* und *s* den beim Erwärmen sich bildenden Wasserdämpfen den Austritt. In das Gefäss *a* wurde eine den Versuchsbedingungen entsprechend concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat gebracht, das Ganze in ein Wasserbad gesenkt und die Krystallisation bei Temperaturen zwischen 50 und 60, 60 und 70, 70 und 80, 80 und 90, 90 und 100° bewerkstelligt.



Zur Constanterhaltung der Temperatur des Wasserbades diente der von mir construirte, bereits früher beschriebene Thermoregulator.[1])

1) R. Schulze, Chem. Centralbl. 1885. p. 865 Beibl. 10. p. 306. 1886.

Hatte sich eine genügende Menge Salz ausgeschieden, so wurde in die Röhre *a* ein Platindrahtnetz bis in die Nähe der Krystalle geschoben, das Gefäss aus dem Wasserbade entfernt und umgekehrt, nachdem man die Röhren *r* und *s* durch mit Glasstöpseln versehene Kautschukschläuche verschlossen hatte. Das im Mantel *b* befindliche Wasser bewirkte nun, dass die Krystalle bei nahezu derselben Temperatur abtropfen konnten, bei welcher sie entstanden waren. Wie vorauszusehen, waren die Krystalle so klein, dass krystallographische Bestimmungen nicht vorgenommen werden konnten, und man sich mit der Bestimmung des Krystallwassergehaltes und des specifischen Gewichtes begnügen musste. Zu diesem Zwecke wurden sie so schnell als möglich durch dünnes Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit, mit absolutem Alkohol und Aether abgespült und so in kurzer Zeit vollständig getrocknet.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes diente das Wiedemann'sche Pyknometer in der von mir abgeänderten Form[1]), und zwar geschah die Berechnung nach der Formel:

$$s = \frac{p - P}{[\Pi + (p - P)] - \pi} \cdot \alpha$$

In derselben bedeutet:

P das Gewicht des leeren Pyknometers,

Π das Gewicht des Pyknometers mit der angewendeten Flüssigkeit,

p das Gewicht des Pyknometers mit der zu untersuchenden Substanz,

π das Gewicht des Pyknometers mit Substanz und Flüssigkeit,

α das specifische Gewicht der zur Anwendung gelangenden Flüssigkeit. (Dieselbe war bei meinen Versuchen Terpentinöl, dessen specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 0,8677 betrug.)

s ist das specifische Gewicht der untersuchten Substanz.

Das specifische Gewicht der bei Temperaturen zwischen 70 und 100° erhaltenen Salze betrug im Mittel 1,8981, während das Mitcherlich'sche Salz ein specifisches Gewicht von

1) R. Schulze, Wied. Ann. 28. p. 144. 1886.

1,6151 zeigte. Es existirt also in der That die von Hrn. E. Wiedemann aufgefundene Modification des Magnesiumsulfats, doch ist ihre Bildung aus Lösungen nicht an einen bestimmten Temperaturgrad, sondern nur an ein Temperaturintervall gebunden, dessen untere Grenze 70° nicht überschreiten dürfte, wie auch die nachfolgend mitgetheilten Abkühlungsversuche klarlegen werden. Dieses Resultat steht mit der Wiedemann'schen Beobachtung nicht im Widerspruch und ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass infolge des Ueberschmelzungsprocesses die Krystallbildung aufgehalten wird und anderenfalls bei Bildung einer Modification im festen Aggregatzustande Cohäsionskräfte zu überwinden sind. So wird man das sechsfach gewässerte Magnesiumsulfat nach der Mitscherlich'schen Methode erst bei einer Temperatur von 50—55° erhalten[1]), während sich dasselbe nach Loewel's Methode bei Temperaturen bis zu 25° herabgehend bildet.

Die von Hrn. E. Wiedemann nachgewiesene Unregelmässigkeit in der Volumenänderung der Bittersalzkrystalle bei der Erwärmung legte die Vermuthung nahe, dass sich bei der Abkühlung concentrirter Lösungen von Magnesiumsulfat ähnliche Phänomene zeigen würden. Die daraufhin angestellten Versuche widersprachen den Erwartungen keineswegs.

Lösungen, die bei 70° und darüber gesättigt waren, brachte man nach einander in ein etwas weites Reagensglas, das mit einem Deckel verschlossen wurde, durch dessen Durchbohrung ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer in das Reagensglas eingeführt werden konnte. Das Ganze befand sich in einem weiten, ebenfalls mit einem Deckel verschlossenen Becherglase, um Luftströmungen möglichst zu vermeiden.

Nachdem die Lösung bis über ihre Sättigungstemperatur erhitzt worden war, überliess man sie der freiwilligen Abkühlung und beobachtete dabei Folgendes:

---

1) Die Analyse dieses vielfach von mir dargestellten Salzes ergab stets 7 Mol. Wasser, sodass jedenfalls nicht eine Wasserabspaltung, sondern nur eine Umlagerung der Molecüle stattfindet.

Die Temperatur, welche von 30 zu 30 Secunden notirt wurde, sank anfangs ziemlich schnell, näherte sich aber dabei einem Minimum der Abnahme, welches bei der ersten Ausscheidung von Krystallen erreicht war. Nach der Bildung eines Krystallhäutchens nämlich, welche sehr bald stattfand, zeigten sich im oberen Theile der Flüssigkeit äusserst kleine durchsichtige, flache Krystalle, die sich bald als Körperchen mit rhombischen Flächen erkennen liessen und auffallende Aehnlichkeit mit Rhomboëdern hatten. Sonderbarer Weise ging die Bildung derselben immer nur von einer bestimmten Region aus, sodass sie wie in einer genau abgegrenzten Zone herniederströmten. Während dieser Krystallbildung fand keine Abkühlung, sondern eine Wärmeentwicklung statt, die sich zuweilen als ein längeres Constantbleiben der Temperatur äusserte. Bald darauf zeigten sich an der entgegengesetzten Seite kleine Nadeln, die anfangs ebenfalls nur in einer bestimmten Zone auftraten, sich aber bald in der ganzen Flüssigkeit entwickelten und schliesslich zu Krystallbüscheln gruppirten. Während dessen nahm die Temperatur wieder langsam, aber im ganzen regelmässig ab, bis bei ca. 50° — zuweilen etwas früher oder später — eine massenhafte Ausscheidung kleiner, nadelförmiger Krystalle, begleitet von einer bedeutenden Wärmeentwicklung, stattfand.

Mitunter trat insofern eine Aenderung dieses allgemeinen Verlaufes der Erscheinung ein, als sich gleichzeitig mit dem Erscheinen der kleinen rhomboëderähnlichen Krystalle am Boden des Gefässes ein Büschel prismatischer Krystalle von ca. 2 cm Länge zeigte, ohne dass der oben angegebene Gang gestört worden wäre, und wuchsen die Prismen ganz allmählich und erst dann merklich, wenn eine Ausscheidung kleinerer Krystalle nicht mehr bemerkbar war. Zuweilen auch bildeten sich, aber selten, am Boden des Gefässes und zugleich am Krystallhäutchen ziemlich dicke Prismen, die eine Länge bis zu 5 cm erreichten, während der mittlere Theil der Flüssigkeit völlig frei von Krystallen blieb. In diesem Falle sank die Temperatur der Lösung fortwährend, bis bei etwa 50° eine Ausscheidung zahlreicher kleiner Nadeln unter bedeutender Wärmeentwicklung eintrat.

Je concentrirter die Lösung war, desto früher trat die Bildung der rhomboëderähnlichen Krystalle und die damit verbundene Wärmeentwicklung ein, was offenbar mit dem Ueberschmelzungsphänomen im Zusammenhange steht.

Behufs genauerer Kenntniss der letztgenannten Krystalle wurde in die Nähe des Bodens des Reagensglases, etwa 2 cm von demselben entfernt, ein Körbchen aus Platindrahtnetz gebracht, in welchem sich dieselben ansammelten. War die Bildung derselben als zum grössten Theile beendet anzusehen, so wurde das Körbchen behutsam herausgezogen, um Erschütterungen der Lösung zu vermeiden. Leider waren die Krystalle sehr klein und wurden auch sehr bald undurchsichtig, sodass krystallographische Bestimmungen absolut unmöglich waren und nur ihre Dichte bestimmt werden konnte. Dieselbe zeigte sich gleich der des bei Temperaturen zwischen 70 und 100° nach oben beschriebener Methode erhaltenen Salzes.

Da sonach die Wiedemann'sche Modification des Magnesiumsulfats sich auch durch ihre Krystallform von der Mitscherlich'schen zu unterscheiden scheint — und ich vermuthe, dass sie zu demselben hinsichtlich der Form in einem ähnlichen Verhältniss steht wie Loewel's $7H_2Ob$ zu $7H_2Oa$ —, wurde versucht, mit Hilfe des Mikroskops wenigstens das Krystallsystem derselben zu bestimmen. Zu diesem Zwecke construirte ich mir einen heiz- und drehbaren Objecttisch, der an einem anderen Orte[1]) bereits beschrieben ist. Aber wahrscheinlich infolge der geringen zur Anwendung gelangten Quantität der Lösung oder auch wegen der durch luftdichten Abschluss der Lösung begünstigten Ueberschmelzung trat die Krystallbildung ziemlich spät ein, und konnte ich nur monokline Krystalle beobachten. Doch halte ich es nicht für unmöglich, auf diesem Wege eine genauere Kenntniss der Krystallform des Wiedemann'schen Magnesiumsulfats zu erhalten.

Anmerkung. Hr. Müller-Erzbach sagt in seiner Abhandlung[2]): „Auf dasselbe Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 6H_2O$ war E. Wiedemann aus der Volumenveränderung des Salzes

1) R. Schulze, Chem. Centralbl. 1885. p. 929.

2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. 26. p. 412. 1885.

bei 93° geführt worden, und auch Mitscherlich und Haidinger hatten es dargestellt.“ Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass bereits nach Hrn. E. Wiedemann das von ihm gefundene Salz sich durch eine grössere Dichte von dem jener beiden Forscher ganz wesentlich unterscheidet. Hr. E. Wiedemann sagt[1]): „Aus den obigen Analysen aber geht hervor, dass auch ein bei 93° krystallisirendes Salz existirt, das sechs Molecüle Wasser enthält. Die Volumenbestimmungen zeigen, dass diese beiden Salze eine wesentlich verschiedene Dichte besitzen. Es existiren daher zwei Modificationen des Salzes $MgSO_4 + 6H_2O$.“

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, den Hrn. Professoren G. und E. Wiedemann für die Unterstützung, welche sie mir bei meinen Arbeiten in der liebenswürdigsten Weise haben zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Physikal.-chem. Laborat. d. Univ. Leipzig, März 1887.

IV. *Zur Theorie des Lichtes für absorbirende isotrope Medien; von W. Voigt.*

Im Nachstehenden werde ich einige Nachträge zu meiner vor drei Jahren mitgetheilten Theorie der absorbirenden isotropen Medien[2]) geben, die hauptsächlich eine Klarstellung einiger dort unberücksichtigt gelassener Punkte und eine Vereinfachung der Formeln der Metallreflexion für die numerische Berechnung enthalten.

I. Die entwickelte Theorie wendet für die zwischen Aether und Materie wirkenden absorbirenden Kräfte nur solche an, welche eine unter allen Umständen negative Arbeit ergeben, d. h. solche, welche die Functionen:

$$\Psi_1 = Au' + Bv' + Cw' \quad \text{oder:}$$

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 572. 1882.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 104. 1884.

$$\Psi_2 = A_x \frac{\partial u'}{\partial x} + A_y \frac{\partial u'}{\partial y} + A_z \frac{\partial u'}{\partial z} + B_x \frac{\partial v'}{\partial x} + B_y \frac{\partial v'}{\partial y} + B_z \frac{\partial v'}{\partial z} + C_x \frac{\partial w'}{\partial x} + C_y \frac{\partial w'}{\partial y} + C_z \frac{\partial w'}{\partial z},$$

worin: $$-A = + \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

gesetzt ist, zu einer negativen Summe von Quadraten machen.

Für isotrope Medien muss daher Ψ_1 und Ψ_2 die Form haben:

$$\Psi_1 = -b(u'^2 + v'^2 + w'^2),$$

$$\begin{aligned}\Psi_2 = &- c'' \left(\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z}\right)^2 \\ &- c' \left(\left(\frac{\partial u'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial z}\right)^2\right) \\ &- 2c \left(\left(\frac{\partial u'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w'}{\partial z}\right)^2 \right. \\ &\left. + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial v'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial y}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial w'}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial z}\right)^2\right).\end{aligned}$$

Hierzu bemerke ich zunächst, dass sich in meiner früheren Abhandlung[1]) das letzte Glied mit c nicht findet, da es mit dem vorhergehenden, mit c' multiplicirten bei allen Anwendungen auf ebene Wellen mit periodischen Schwingungen (also den einzigen in Betracht kommenden) völlig zusammenfällt. Es wäre indessen vielleicht besser gewesen, ausser dem ersten, welches wegen der Incompressibilitätsbedingung stets verschwindet, bei den Anwendungen mit dem Factor b zusammen den Factor c' gleich Null zu setzen, und damit die Kräfte, die bei Verschiebung oder Drehung eines Volumenelementes als Ganzen erregt werden, zugleich verschwinden zu lassen, also nur das letzte Glied beizubehalten, aus welchem dann folgt:

$$A_x = -2cx_x', \quad B_y = -2cy_y', \quad C_z = -2cz_z',$$
$$A_y = B_x = -cx_y', \quad B_z = C_y = -cy_z', \quad C_x = A_z = -cz_x'.$$

Dies ist nur eine formelle Aenderung.

II. Die Resultate der Theorie für das Problem der Reflexion an einem absorbirenden Medium habe ich aus-

1) W. Voigt, l. c. p. 108.

gedrückt durch gewisse Hülfswinkel μ_s, ν_s und μ_p, ν_p, welche eine einfache physikalische Bedeutung besitzen. Es ist nämlich μ_s und μ_p die Verzögerung, welche die Componenten parallel der Grenze bei der Brechnung in der Trennungsfläche erfahren, $\mu_s + \nu_s$, $\mu_p + \nu_p$ die Verzögerung bei der Reflexion.

Bei der Anwendung auf numerische Rechnungen machen diese Formeln eine gewisse Vorsicht nöthig, über die ich jetzt das Nöthige entwickeln will. Ich knüpfe diese Bemerkung an die Untersuchung der Reflexion und Brechung an der Grenze zweier isotroper absorbirender Medien an, weil dies Problem jene Schwierigkeit besonders hervortreten lässt.

Sei also das erste Medium definirt durch die Constanten M, A und c, das zweite durch M_1, A_1 und c_1, indem wir, wie unter I. ausgeführt ist, die Constanten b und b_1 gleich Null setzen. Die Grenze sei wie früher die XY-Ebene, die Einfallsebene falle in die XZ-Ebene.

Für beide Medien gelten dann die Formeln für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ω, den Absorptionscoëfficienten $\varkappa$[1]):

$$(1)\begin{cases} M\omega^2 = A(1-\varkappa^2) + 2\varkappa C, & M_1\omega_1^2 = A_1(1-\varkappa_1^2) + 2\varkappa_1 C_1, \\ 0 = 2\varkappa A - C(1-\varkappa^2), & 0 = 2\varkappa_1 A_1 - C_1(1-\varkappa_1^2), \end{cases}$$

M_1 ist nach dem früher Entwickelten gleich M zu setzen, wenn die Grenzgleichungen für die Verrückungen in der Neumann'schen Form benutzt werden sollen; C ist für c/τ, C_1 für c_1/τ gesetzt, falls $2\pi\tau = T$ die Schwingungsdauer der Oscillation bedeutet.

1. Betrachten wir zunächst die Componente normal zur Einfallsebene. Es sei:

$$v_c = e^{-\frac{\beta z}{\tau\omega}} E_s \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x + \gamma z}{\omega}\right),$$

$$v_r = e^{+\frac{\beta z}{\tau\omega}}\left[R_s' \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x - \gamma z}{\omega}\right) + R_s'' \cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x - \gamma z}{\omega}\right)\right],$$

$$v_d = e^{-\frac{\beta_1 z}{\tau\omega_1}}\left[D_s' \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x + \gamma_1 z}{\omega_1}\right) + D_s'' \cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x + \gamma_1 z}{\omega_1}\right)\right].$$

1) W. Voigt, l. c. p. 108.

Hierbei ist x der Sinus des gegebenen Einfallswinkels und[1]):

$$(2)\quad \begin{cases} 1-\varkappa^2=\alpha^2-\beta^2+\gamma^2, & \varkappa=\beta\gamma, \\ 1-\varkappa_1^2=\alpha_1^2-\beta_1^2+\gamma_1^2, & \varkappa_1=\beta_1\gamma_1. \end{cases}$$

Die Grenzbedingungen sind für $z=0$:

$$v_e+v_r=v_d.$$

$$(3)\quad A\frac{\partial(v_e+v_r)}{\partial z}+c\frac{\partial^2(v_e+v_r)}{\partial z\,\partial t}=A_1\frac{\partial v_d}{\partial z}+c_1\frac{\partial^2 v_d}{\partial z\,\partial t}.$$

Setzt man:

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{A\gamma+C\beta}{M\gamma\omega^2}=\sigma_e, & \dfrac{C\gamma-A\beta}{M\gamma\omega^2}=\delta_e, \\ \dfrac{A_1\gamma_1+C_1\beta_1}{M\gamma_1\omega_1^2}=\sigma_{e_1}, & \dfrac{C_1\gamma_1-A_1\beta_1}{M\gamma_1\omega_1^2}=\delta_{e_1}, \end{cases}$$

so wird:

$$(5)\quad \begin{cases} \Pi_e R_e' = E_e[\alpha^2\gamma^2(\delta_e^2+\sigma_e^2)-\alpha_1^2\gamma_1^2(\delta_{e_1}^2+\sigma_{e_1}^2)], \\ \Pi_e R_e'' = 2E_e\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1(\delta_e\sigma_{e_1}-\delta_{e_1}\sigma_e), \\ \Pi_e D_e' = 2E_e\alpha\gamma[\alpha\gamma(\delta_e^2+\sigma_e^2)+\alpha_1\gamma_1(\delta_e\delta_{e_1}+\sigma_e\sigma_{e_1})], \\ \Pi_e D_e'' = \Pi_e R_e'' = 2E_e\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1(\delta_e\sigma_{e_1}-\delta_{e_1}\sigma_e), \\ \Pi_e = (\alpha\gamma\delta_e+\alpha_1\gamma_1\delta_{e_1})^2+(\alpha\gamma\sigma_e+\alpha_1\gamma_1\sigma_{e_1})^2. \end{cases}$$

Diese Resultate nehmen eine bemerkenswerthe Form an, wenn wir setzen:

$$(6)\quad \begin{cases} \alpha\gamma\delta_e+\alpha_1\gamma_1\delta_{e_1}=M_e\sin(\mu_e+\lambda_e), \\ \alpha\gamma\sigma_e+\alpha_1\gamma_1\sigma_{e_1}=M_e\cos(\mu_e+\lambda_e), \\ \alpha\gamma\delta_e-\alpha_1\gamma_1\delta_{e_1}=-N_e\sin(\nu_e-\lambda_e), \\ \alpha\gamma\sigma_e-\alpha_1\gamma_1\sigma_{e_1}=+N_e\cos(\nu_e-\lambda_e), \end{cases}$$

und dabei $\operatorname{tg}\lambda_e$ beliebig entweder gleich δ_e/σ_e oder gleich $\delta_{e_1}/\sigma_{e_1}$ nehmen. Natürlich muss man mit der einmal gemachten Annahme consequent weiter rechnen. Im einen wie im anderen Falle ergibt sich dann:

$$(7)\quad \begin{cases} \sin\mu_e/\sin\nu_e=N_e/M_e, \\ M_eN_e\cos(\mu_e+\nu_e)=\alpha^2\gamma^2(\sigma_e^2+\delta_e^2)-\alpha_1^2\gamma_1^2(\sigma_{e_1}^2+\delta_{e_1}^2), \\ M_eN_e\sin(\mu_e+\nu_e)=2\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1(\sigma_e\delta_{e_1}-\sigma_{e_1}\delta_e); \end{cases}$$

hingegen gilt nur für $\operatorname{tg}\lambda_e=\delta_e/\sigma_e$:

$$\operatorname{tg}\mu_e=\alpha_1\gamma_1(\sigma_e\delta_{e_1}-\delta_e\sigma_{e_1})/\big(\alpha\gamma(\sigma_e^2+\delta_e^2)+\alpha_1\gamma_1(\sigma_e\sigma_{e_1}+\delta_e\delta_{e_1})\big).$$

1) W. Voigt, l. c. p. 111.

Das Einsetzen in die obigen Formeln gibt dann:

$$(8)\begin{cases} R_s' = \dfrac{E_s \cos(\mu_s + \nu_s)\sin\mu_s}{\sin\nu_s}, \quad R_s'' = -\dfrac{E_s \sin(\mu_s+\nu_s)\sin\mu_s}{\sin\nu_s} = D_s''. \\ D_s' = \dfrac{E_s \sin(\mu_s+\nu_s)\cos\mu_s}{\sin\nu_s}, \end{cases}$$

woraus sogleich folgt:

$$(9)\begin{cases} R_s = \sqrt{R_s'^2 + R_s''^2} = \dfrac{E_s \sin\mu_s}{\sin\nu_s}; \\ D_s = \sqrt{D_s'^2 + D_s''^2} = \dfrac{E_s \sin(\mu_s+\nu_s)}{\sin\nu_s}; \\ -\dfrac{R_s''}{R_s'} = \operatorname{tg}\vartheta_s = \operatorname{tg}(\mu_s+\nu_s); \quad -\dfrac{D_s''}{D_s'} = \operatorname{tg}\eta_s = \operatorname{tg}\mu_s. \end{cases}$$

2. Für die Componenten parallel der Einfallsebene setzen wir:

$$u_e = e^{-\frac{\beta z}{\tau\omega}} \gamma E_p \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x + \gamma z}{\omega}\right),$$

$$w_e = -e^{-\frac{\beta z}{\tau\omega}} \frac{\alpha\gamma}{\beta^2+\gamma^2} E_p \left(\gamma \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x+\gamma z}{\omega}\right) + \beta\cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x+\gamma z}{\omega}\right)\right),$$

$$u_r = e^{+\frac{\beta z}{\tau\omega}} \gamma \left(R_p' \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x - \gamma z}{\omega}\right) + R_p'' \cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x - \gamma z}{\omega}\right)\right),$$

$$w_r = e^{+\frac{\beta z}{\tau\omega}} \frac{\alpha\gamma}{\beta^2+\gamma^2}\left((R_p'\gamma - R_p''\beta)\sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x-\gamma z}{\omega}\right) + (R_p'\beta + R_p''\gamma)\cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x-\gamma z}{\omega}\right)\right),$$

$$u_d = e^{-\frac{\beta_1 z}{\tau\omega_1}} \gamma_1 \left(D_p' \sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x+\gamma_1 z}{\omega_1}\right) + D_p'' \cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x+\gamma_1 z}{\omega_1}\right)\right),$$

$$w_d = -e^{-\frac{\beta_1 z}{\tau\omega_1}} \frac{\alpha_1\gamma_1}{\beta_1^2+\gamma_1^2}\left((D_p'\gamma_1 - D_p''\beta_1)\sin\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x+\gamma_1 z}{\omega_1}\right) + (D_p'\beta_1 + D_p''\gamma_1)\cos\frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\alpha_1 x+\gamma_1 z}{\omega_1}\right)\right)$$

Die Grenzbedingungen sind für $z = 0$:

$$(10)\qquad u_e + u_r = u_d, \qquad w_e + w_r = w_d.$$

Setzt man:

$$(11)\quad \frac{\gamma^2}{\beta^2+\gamma^2} = \sigma_p, \quad \frac{\gamma\beta}{\beta^2+\gamma^2} = \delta_p, \quad \frac{\gamma_1^2}{\beta_1^2+\gamma_1^2} = \sigma_{p_1}, \quad \frac{\gamma_1\beta_1}{\beta_1^2+\gamma_1^2} = \delta_{p_1},$$

so lautet das Resultat:

$$(12)\quad \begin{cases} \Pi_p R_p' = F_p[\alpha^2\gamma_1^2(\delta_p^2+\sigma_p^2) - \alpha_1^2\gamma^2(\delta_{p_1}^2+\sigma_{p_1}^2)], \\ \Pi_p R_p'' = 2E_p\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1(\delta_p\sigma_{p_1} - \delta_{p_1}\sigma_p), \\ \Pi_p D_p' = 2E_p\alpha\gamma[\alpha\gamma_1(\delta_p^2+\sigma_p^2) + \alpha_1\gamma(\delta_p\delta_{p_1}+\sigma_p\sigma_{p_1})], \\ \Pi_p D_p'' = 2E_p\alpha\alpha_1\gamma^2(\delta_p\sigma_{p_1} - \delta_{p_1}\sigma_p), \\ \Pi_p = (\alpha\gamma_1\delta_p + \alpha_1\gamma\delta_{p_1})^2 + (\alpha\gamma_1\sigma_p + \alpha_1\gamma\sigma_{p_1})^2. \end{cases}$$

Auch hier sei wieder eingeführt:

$$(13)\quad \begin{cases} \alpha\gamma_1\delta_p + \alpha_1\gamma\delta_{p_1} = M_p \sin(\mu_p+\lambda_p), \\ \alpha\gamma_1\sigma_p + \alpha_1\gamma\sigma_{p_1} = M_p \cos(\mu_p+\lambda_p), \\ \alpha\gamma_1\delta_p - \alpha_1\gamma\delta_{p_1} = -N_p \sin(\nu_p-\lambda_p), \\ \alpha\gamma_1\sigma_p - \alpha_1\gamma\sigma_{p_1} = N_p \cos(\nu_p-\lambda_p), \end{cases}$$

wobei $\operatorname{tg}\lambda_p$ beliebig gleich δ_p/σ_p oder gleich $\delta_{p_1}/\sigma_{p_1}$ gesetzt werden kann. Es folgt dann stets:

$$(14)\quad \begin{cases} \sin\mu_p/\sin\nu_p = N_p/M_p, \\ M_pN_p\cos(\mu_p+\nu_p) = \alpha^2\gamma_1^2(\sigma_p^2+\delta_p^2) - \alpha_1^2\gamma^2(\sigma_{p_1}^2+\delta_{p_1}^2), \\ M_pN_p\sin(\mu_p+\nu_p) = 2\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1(\sigma_p\delta_{p_1} - \sigma_{p_1}\delta_p), \end{cases}$$

hingegen gilt nur für $\operatorname{tg}\lambda_p = \delta_p/\sigma_p$:

$$\operatorname{tg}\mu_p = \alpha_1\gamma(\sigma_p\delta_{p_1} - \delta_p\sigma_{p_1})/(\alpha\gamma_1(\sigma_p^2+\delta_p^2) + \alpha_1\gamma(\sigma_p\sigma_{p_1}+\delta_p\delta_{p_1})).$$

Dadurch wird:

$$(15)\quad \begin{cases} R_p' = E_p\dfrac{\cos(\mu_p+\nu_p)\sin\mu_p}{\sin\nu_p}, & R_p'' = -E_p\dfrac{\sin(\mu_p+\nu_p)\sin\mu_p}{\sin\nu_p}, \\ D_p' = E_p\dfrac{\gamma}{\gamma_1}\dfrac{\sin(\mu_p+\nu_p)\cos\mu_p}{\sin\nu_p}, & D_p'' = -E_p\dfrac{\gamma}{\gamma_1}\dfrac{\sin(\mu_p+\nu_p)\sin\mu_p}{\sin\nu_p}, \end{cases}$$

ferner:

$$(16)\quad \begin{cases} R_p = \sqrt{R_p'^2 + R_p''^2} = E_p\dfrac{\sin\mu_p}{\sin\nu_p}, \\ D_p = \sqrt{D_p'^2 + D_p''^2} = E_p\dfrac{\gamma}{\gamma_1}\dfrac{\sin(\mu_p+\nu_p)}{\sin\nu_p}, \\ -\dfrac{R_p''}{R_p'} = \operatorname{tg}\vartheta_p = \operatorname{tg}(\mu_p+\nu_p), \quad -\dfrac{D_p''}{D_p'} = \operatorname{tg}\gamma_{ip} = \operatorname{tg}\mu_p. \end{cases}$$

Diese Zusammenstellung zeigt, dass sich das Problem der Reflexion und Brechung an der Grenze zweier isotroper absorbirender Medien ebenso einfach und anschaulich löst, als wenn das erste vollkommen durchsichtig ist.

Was die eingeführten Hülfswinkel λ, μ und ν angeht, so sind dieselben zunächst durch (6) und (13) definirt. Hierin mag M und N die stets positive Wurzel aus den Ausdrücken $(\alpha\gamma\delta + \alpha_1\gamma_1\delta)^2 + (\alpha\gamma\sigma - \alpha_1\gamma_1\sigma_1)^2$ u. s. w. bedeuten. Es ist dann der Quadrant völlig bestimmt, in dem $\mu + \lambda$, $\nu - \lambda$ zu rechnen ist, da aber λ nur durch den Werth von tg λ definirt ist; so ist dasselbe bis auf ein Vielfaches von π unbestimmt, und gilt Gleiches von den μ und ν selbst. Hierdurch kommt bei manchen Anwendungen (namentlich auf das Verhalten dünner Schichten absorbirender Medien) eine Schwierigkeit.

Sie heben sich aber durch die Beobachtung folgender Regeln.

Wegen $\sin\mu/\sin\nu = N/M$ sind überall, wo die $\sin\mu$ und $\sin\nu$ statt der proportionalen, stets positiven M und N eingeführt sind, ihre absoluten Werthe zu nehmen, oder μ und ν zwischen 0 und π. Das Vorzeichen von tg μ, $\cos(\mu+\nu)$ und $\sin(\mu+\nu)$, wird nach den Formeln (7) und (14) beurtheilt. Die Gleichungen für D_s' und D_p' werden zur Beurtheilung des Vorzeichens am besten geschrieben:

$$D_s' = E_s \sin(\mu_s + \nu_s) \operatorname{ctg} \mu_s \frac{\sin\mu_s}{\sin\nu_s};$$

$$D_p' = E_p \frac{\gamma}{\gamma_1} \sin(\mu_p + \nu_p) \operatorname{ctg} \mu_p \frac{\sin\mu_p}{\sin\nu_p}.$$

III. Die Formen, welche ich im Vorstehenden wie auch in früheren Arbeiten den Gesetzen für die reflectirten und gebrochenen Amplituden gegeben habe, bieten den Vortheil grosser Kürze und Anschaulichkeit, insofern sie einen eigenthümlichen Zusammenhang dieser Grössen mit den Phasenverzögerungen ergeben, die bei der Reflexion und Brechung in der Grenze eintreten. Ebenso geben sie die am meisten der Beobachtung unterworfenen Grössen: die Differenz Δ der Verzögerungen der Componente senkrecht und parallel der

Grenze bei der Reflexion und das Amplitudenverhältniss $\varrho = R_s/R_p = \operatorname{tg}\psi$ für den Fall $E_s = E_p$ ist in sehr einfacher Weise. Denn es gilt:

$$(17) \qquad \Delta = \mu_p + \nu_p - \mu_s - \nu_s; \quad \varrho = \frac{\sin\mu_s \cdot \sin\nu_p}{\sin\mu_p \cdot \sin\nu_s}.$$

Aber diese Form hatte den Nachtheil, dass es nicht möglich war, bei der gewöhnlichen Metallreflexion die Constanten des absorbirenden Mediums, also etwa n und $\varkappa$, in endlicher Form durch den Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ (für welchen $\Delta = \pi/2$ ist) und das entsprechende Hauptazimuth ψ auszudrücken, ein Nachtheil, der meine Theorie für die Anwendung viel unbequemer machte, als z. B. die Cauchy'sche.

Meine Bemühungen, andere Formen zu gewinnen, welche eine directe Bestimmung von n und $\varkappa$ durch die Beobachtungen gestatten, führten zu keinem Resultat, weil ich bei ihnen die volle Allgemeinheit meiner Formeln zu wahren suchte.

Ich verdanke meinem Assistenten, Hrn. P. Drude, der sich auf meinen Rath mit der Ableitung der Gesetze der Reflexion für absorbirende Krystalle in der Weise beschäftigt, dass Kräfte, welche die Arbeit Ψ_1 (siehe unter I) zu einer negativen Summe von Quadraten machen, nicht eingeführt werden, die wichtige Entdeckung, dass bei derselben Specialisirung, d. h. beim Nullsetzen der Constanten b — was ich schliesslich bei numerischen Berechnungen früher auch stets gethan habe —, die Formeln für Δ und ϱ bei der Metallreflexion in der That die Auflösung nach n und $\varkappa$ gestatten, und damit die Gewinnung des Vorzuges, den bisher die Cauchy'sche Theorie vor der meinigen voraus hatte.

Da bis zur Veröffentlichung der Untersuchung des Hrn. Drude noch geraume Zeit vergehen dürfte, die gewonnenen Resultate für unkrystallinische Medien aber die Anwendung meiner Theorie bedeutend erleichtert, so gebe ich im Nachfolgenden einige bezügliche Formeln, die wir beide gefunden haben, indem ich für die Ableitung auf die Abhandlung von Hrn. Drude verweise und nur bemerke, dass, so lange es sich allein um die Bestimmung der Grössen Δ und ϱ handelt, die Lösung des Problems einfacher durch Exponentialgrössen mit complexen Exponenten stattfindet, als durch

trigonometrische Functionen, dass dieselben aber zur Bestimmung der $R_s R_p \vartheta_p \vartheta_s$ selber wenig Vortheil bringen.

Für das oben auf anderem Wege abgeleitete Problem der Reflexion an der Grenze zweier absorbirender Medien kann man in denselben Bezeichnungen und unter Einführung zweier Hülfswinkel ε und ε_1 die Formeln für ϱ und Δ folgendermassen schreiben.

Es sei gesetzt:

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{l} 2\varkappa = \zeta^2 \sin 4\varepsilon, \quad 1-\alpha^2-\varkappa^2 = \zeta^2 \cos 4\varepsilon, \\ \text{also: } \zeta^4 = 4\varkappa^2 + (1-\alpha^2-\varkappa^2)^2, \\ 2\varkappa_1 = \zeta_1^2 \sin 4\varepsilon_1, \quad 1-\alpha_1^2-\varkappa_1^2 = \zeta_1^2 \cos 4\varepsilon_1, \\ \text{also: } \zeta_1^4 = 4\varkappa_1^2 + (1-\alpha_1^2-\varkappa_1^2)^2; \end{array}\right.$$

dann wird nach (2):

$\gamma = \zeta \cos 2\varepsilon$, $\beta = \zeta \sin 2\varepsilon$, $\gamma_1 = \zeta_1 \cos 2\varepsilon_1$, $\beta_1 = \zeta_1 \sin 2\varepsilon_1$ und:

$$(19)\quad \left\{\begin{array}{l} \varrho \cos \Delta = \dfrac{\zeta^2\zeta_1^2 - \alpha^2\alpha_1^2}{\alpha^2\alpha_1^2 + \zeta^2\zeta_1^2 + 2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \cos 2(\varepsilon+\varepsilon_1)} \\ \varrho \sin \Delta = \dfrac{2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \sin 2(\varepsilon+\varepsilon_1)}{\alpha^2\alpha_1^2 + \zeta^2\zeta_1^2 + 2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \cos 2(\varepsilon+\varepsilon_1)}. \end{array}\right.$$

Diese Formeln sind in $\alpha, \zeta, \varepsilon$ und $\alpha_1, \zeta_1, \varepsilon_1$ symmetrisch, Δ und ϱ bleiben also ungeändert, wenn die beiden absorbirenden Medien vertauscht werden.

Es folgt noch:

$$(20)\quad \left\{\begin{array}{l} \operatorname{tg} \Delta = \dfrac{2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \sin 2(\varepsilon+\varepsilon_1)}{\zeta^2\zeta_1^2 - \alpha^2\alpha_1^2}, \\ \varrho^2 = \operatorname{tg}^2 \psi = \dfrac{\zeta^2\zeta_1^2 + \alpha^2\alpha_1^2 - 2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \cos 2(\varepsilon+\varepsilon_1)}{\zeta^2\zeta_1^2 + \alpha^2\alpha_1^2 + 2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \cos 2(\varepsilon+\varepsilon_1)} \end{array}\right.$$

oder einfacher: $\cos 2\psi = \dfrac{2\alpha\alpha_1\zeta\zeta_1 \cos(\varepsilon+\varepsilon_1)}{\zeta^2\zeta_1^2 + \alpha^2\alpha_1^2}$.

Setzt man hierin noch:

$$(21)\qquad \frac{\alpha\alpha_1}{\zeta\zeta_1} = \operatorname{tg} \frac{\delta}{2},$$

wobei ζ und ζ_1 wie oben überall die positiven Wurzeln aus (18) bedeuten mögen, so folgt schliesslich:

$$(22)\quad \operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} \delta \sin 2(\varepsilon+\varepsilon_1), \qquad \cos 2\psi = \sin \delta \cos 2(\varepsilon+\varepsilon_1).$$

Hierin ist $\alpha_1 = \alpha/n$ und:

$$(23)\quad \left\{\begin{array}{l} \operatorname{tg} 4\varepsilon = \dfrac{2\varkappa}{1-\alpha^2-\varkappa^2}, \ \operatorname{tg} 4\varepsilon_1 = \dfrac{2\varkappa}{1-\alpha_1^2-\varkappa_1^2}, \\ \operatorname{tg} \dfrac{\delta}{2} = \dfrac{\alpha\alpha_1}{2\sqrt{\varkappa\varkappa_1}} \sqrt{\sin 4\varepsilon_1 . \sin 4\varepsilon}. \end{array}\right.$$

Ist das erste Medium durchsichtig, so gilt einfacher wegen $\varkappa$ und $\varepsilon = 0$, $1 - \alpha^2 = \gamma^2$, $\alpha = \sin\varphi$:

$$(24) \qquad \operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} \delta \sin 2\varepsilon_1, \quad \cos 2\psi = \sin\delta \cos 2\varepsilon_1,$$

wobei δ und ε_1 definirt ist durch:

$$(25) \qquad \operatorname{tg} 4\varepsilon_1 = \frac{2n^2\varkappa_1}{(1-\varkappa_1^2)n^2 - \sin^2\varphi}, \quad \operatorname{tg}\frac{\delta}{2} = \frac{\sin^2\varphi}{n\cos\varphi}\sqrt{\frac{\sin 4\varepsilon_1}{2\varkappa}}.$$

Hiernach berechnet sich bequem ψ und Δ aus gegebenen n, $\varkappa$ für jedes φ.

Man kann aber auch umgekehrt aus den für beliebiges φ beobachteten ψ und Δ die Constanten n und $\varkappa$ berechnen.

Denn man hat zunächst aus (24):

$$(26) \qquad \sin^2\delta = \frac{\cos^2 2\psi + \operatorname{tg}^2\Delta}{1 + \operatorname{tg}^2\Delta}, \qquad \cos 2\varepsilon_1 = \frac{\cos 2\psi}{\sin\delta},$$

d. h. für jeden Einfall die entsprechenden δ und ε_1, — und aus (25):

$$(27) \quad \begin{cases} \sin^4\varphi \sin 4\varepsilon_1 = 2\varkappa_1 n^2 \cos^2\varphi \operatorname{tg}^2\dfrac{\delta}{2} \\ \sin^2\varphi \left(\operatorname{tg}^2\dfrac{\delta}{2} + \operatorname{tg}^2\varphi \cos 4\varepsilon_1\right) = n^2(1-\varkappa_1^2)\operatorname{tg}^2\dfrac{\delta}{2}, \end{cases}$$

d. h. zwei Gleichungen zur Bestimmung von n und $\varkappa_1$, welche als in $\varkappa_1 n^2$ und $(1-\varkappa_1^2)n^2$ lineär, die Berechnung dieser Grössen nach der Methode der kleinsten Quadrate bequem gestatten.

Das Resultat drückt sich am einfachsten aus durch die Einführung:

$$(28) \qquad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sin 4\psi}{\operatorname{ctg}^2\varphi \cdot \operatorname{tg}^2\dfrac{\delta}{2} + \cos 4\psi};$$

dann ist:

$$(29) \qquad \varkappa_1 = \operatorname{tg}\chi, \qquad n = \frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi \operatorname{tg}\dfrac{\delta}{2}}\sqrt{\frac{\sin 4\varepsilon_1}{2\varkappa_1}}.$$

Für den Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ ist $\Delta = \frac{1}{2}\pi$, also nach (24) auch $\delta = \frac{1}{2}\pi$, und $\varepsilon_1 = \psi$, also:

$$(30) \quad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sin 4\bar{\psi}}{\operatorname{ctg}^2\bar{\varphi} + \cos 4\bar{\psi}}, \quad \varkappa_1 = \operatorname{tg}\chi, \quad n = \frac{\sin^2\bar{\varphi}}{\cos\bar{\varphi}}\sqrt{\frac{\sin 4\bar{\psi}}{2\varkappa_1}}.$$

Dies sind die Werthe n und $\varkappa$, ausgedrückt durch Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und Hauptazimuth $\bar{\psi}$.

Göttingen, im März 1887.

V. *Ueber das galvanische Leitungsvermögen von Amalgamen; von Carl Ludwig Weber.*

(Aus dem physikal. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 3—4.)

Unsere Kenntnisse über das Leitungsvermögen der Metalle und Legirungen sind trotz der umfassenden Versuchsreihen von Mathiessen, Arndt etc. noch immer lückenhaft; namentlich in Bezug auf das Verhalten der Legirungen des Quecksilbers. Die Versuche, welche A. Mathiessen und Vogt[1]), sowie W. Siemens[2]) in dieser Richtung angestellt haben, beziehen sich blos auf ganz geringe Procentgehalte und reichen gerade hin, um auf das abnorme Verhalten der Amalgame aufmerksam zu machen, sie genügen aber nicht, um über den Verlauf der Erscheinung einen Ueberblick zu geben.

Wir besitzen von keiner Quecksilberlegirung eine zusammenhängende Versuchsreihe, aus welcher der Verlauf des Leitungsvermögens in seiner Abhängigkeit vom Procentgehalte zu entnehmen wäre.

Dieser Mangel ist hinlänglich begründet durch die Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung, indem sich alle Amalgame durch einen eigenthümlichen Aggregatzustand auszeichnen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind im allgemeinen die ärmeren Amalgame flüssig, die reicheren fest; die meisten aber besitzen einen Aggregatzustand, welcher weder als fest, noch als flüssig bezeichnet werden kann. Es tritt also zu den Aenderungen, die das Leitungsvermögen durch den wechselnden Procentgehalt erfährt, noch der Einfluss des Aggregatzustandes hinzu, und die Erscheinungen werden dadurch verwischt und unübersichtlich. Ausserdem wird die Widerstandsmessung selbst noch erschwert durch die Trennung in einen festeren und einen mehr flüssigen Bestandtheil, die fast bei allen Amalgamen nach ruhigem Stehenlassen eintritt. — Nachdem sich nun durch die Be-

1) A. Mathiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **116.** p. 369. 1863.
2) W. Siemens, Pogg. Ann. **113.** p. 97. 1861.

stimmung des Temperaturcoëfficienten für das feste Quecksilber[1]) ergeben hatte, dass diesem Metall in reinem Zustande eine Ausnahmestelle gegenüber den anderen Metallen nicht zugeschrieben werden darf, suchte ich über das Leitungsvermögen seiner Verbindungen auf einem anderen Wege als dem bisher eingeschlagenen einen Ueberblick zu bekommen. Um nämlich die oben erwähnten Schwierigkeiten zu umgehen, habe ich den Widerstand von verschiedenen Amalgamen bei hohen Temperaturen untersucht, sodass ich sicher war, vollständig flüssige Legirungen, und zwar homogene Flüssigkeiten vor mir zu haben.

Soweit als möglich suchte ich die Temperaturen so zu wählen, dass sie über dem Schmelzpunkte des schwerer schmelzbaren Bestandtheils lagen. Doch gelang dies nur bei den Amalgamen von Zinn und Wismuth vollständig; bei den Legirungen des Quecksilbers mit höher schmelzenden Metallen musste auf die Erreichung dieses Zieles verzichtet werden, theils wegen der Schwierigkeit, so hohe Temperaturen constant zu halten, theils wegen der starken Verdampfung des Quecksilbers.

Die gegenwärtige Mittheilung enthält die Resultate solcher Versuchsreihen, welche für die Zinnamalgame bei ca. 240°, für die Amalgame von Wismuth, Blei, Cadmium bei 265° durchgeführt wurden. Bei dieser letzteren Temperatur sind alle Quecksilberlegirungen des Wismuths noch vollständig flüssig; für die von Blei und Cadmium ist dasselbe der Fall bis zu 70 Proc. des zugesetzten Metalles.

Es ist wohl kein Zweifel, dass man, wie ich schon früher hervorgehoben habe[2]), durch die Untersuchung solcher flüssiger Metalle Resultate erhält, die vollkommen unabhängig sind von allen Einflüssen der Structur, und welche den Einfluss der chemischen Beschaffenheit weit klarer erkennen lassen, als dies bei dem Studium der festen Metalle möglich ist.[3])

Zur Aufnahme der Legirungen dienten mir, wie früher,

1) C. L. Weber, Wied. Ann. **25.** p. 245. 1885.
2) C. L. Weber, Wied. Ann. **23.** p. 474. 1884.
3) Vgl. auch Braun, Exner's Rep. **21.** p. 247. 1885.

U-förmige Glasröhren mit erweiterten Enden. Die Widerstandsmessung geschah mit einer Thomson'schen Brückencombination; die Röhren tauchten dabei in ein Paraffinbad, dessen hohe Temperatur durch einen mit Luft gefüllten Thermostaten constant erhalten wurde. Das benutzte Quecksilberthermometer wurde vor den Versuchen sowohl, als wiederholt während derselben, mit dem Luftthermometer bei derselben hohen Temperatur verglichen; wie zu erwarten war, zeigten sich bemerkbare Schwankungen in der Correctur; auf grosse Genauigkeit machen deshalb die Temperaturangaben keinen Anspruch, auch sind die Temperaturen bei den einzelnen Messungen um einige Grade verschieden; doch wird dadurch der Verlauf der Curven nicht geändert, da die Temperaturcoëfficienten dieser flüssigen Legirungen ziemlich klein sind. Zur Stromzufuhr dienten anfangs Kupferelectroden; da diese aber merklich angegriffen wurden, so benutzte ich schon nach den ersten Versuchen ausschliesslich solche von amalgamirtem Eisendraht; bei diesen machten sich thermoelectrische Erregungen einigermassen bemerklich; deshalb wurden alle Messungen mit zwei verschiedenen Stromrichtungen ausgeführt.

Eine besondere Aufmerksamkeit erforderte die Bereitung und Mischung der Legirungen. — Um die Verluste durch Oxydation möglichst klein zu machen, wurden dieselben meistens aus den vorher abgewogenen Bestandtheilen in den Widerstandsröhren selbst bereitet; blos einige wenige, welche zur Herstellung höhere Temperatur erforderten, wurden vorher zusammengeschmolzen, und zwar unter einer Decke von flüssigem Paraffin, was sich gut bewährte. Es ist bekannt, dass viele Legirungen und besonders die Amalgame eine starke Neigung zeigen, sich in zwei Bestandtheile von verschiedenem Gehalt zu trennen; da ich diese Erfahrung schon früher gemacht hatte, und da bei der Verwendung von vertical gestellten U-Röhren der Einfluss einer derartigen Erscheinung besonders stark zu fürchten war, so suchte ich, ihn auf folgende Weise unschädlich zu machen. Die U-Rohre waren oben durch Korke verschlossen; durch diese gingen die Eisenelectroden hindurch und ausserdem noch eine kurze

enge Glasröhre mit aussen angesetztem Kautschukschlauch. Wenn man an diesem letzteren eine Saug- oder Druckwirkung ausübte, so konnte man die flüssige Legirung zwischen den beiden Schenkeln des U-Rohres hin- und herbewegen und dadurch eine Mischung ihrer Bestandtheile herbeiführen. Dies geschah mehrmals vor jeder Messung, und man konnte deutlich beobachten, wie durch die fortschreitende Mischung der Widerstand des Präparates sich änderte. Erst wenn keine Aenderung in einem bestimmten Sinne mehr zu bemerken war, wurde die Legirung als homogen betrachtet und dann aus den letzten sechs bis acht auf diese Weise gewonnenen Zahlen das Mittel genommen. In der That gelang es auf diese Weise, wenn auch nicht absolute Sicherheit, so doch hinreichende Uebereinstimmung in den erhaltenen Resultaten zu erreichen, welche genügt, um den Verlauf des specifischen Widerstandes in seiner Abhängigkeit vom Gehalt der Legirung zu charakterisiren.

Die folgenden Tabellen enthalten die so gewonnenen Resultate; auf Grund derselben sind die Curven in Figur 3 und 4 gezogen, welche den Verlauf des specifischen Widerstandes und des Leitungsvermögens als Function des Procentgehaltes darstellen (Gewichtsprocente).

Tabelle I.

Quecksilber-Zinn-Legirungen.

Gewichts-Procente	Spec. Widerstand	Spec. Leitungsverm.	Temp.	Volum-Procente	Mol. Verh. $Hg_{100}\ Sn_x$
0	1,226	0,815	247,2	—	$x = 0$
4,09	0,926	1,080	245,3	7,32	7,3
6,38	0,857	1,167	245,2	11,22	11,6
10,74	0,785	1,273	246,2	18,21	20,5
19,50	0,722	1,385	246,2	40,00	41,2
24,30	0,716	1,397	246,0	37,36	54,8
33,71	0,691	1,447	247,4	48,52	86,6
36,01	0,659	1,527	245,6	54,49	110,0
48,64	0,646	1,585	245,7	63,71	161,3
54,10	0,615	1,626	246,4	68,61	200,7
59,62	0,607	1,648	246,0	73,23	251,4
66,33	0,592	1,689	247,7	78,51	335,5
71,54	0,580	1,725	247,2	82,30	427,5
79,11	0,575	1,738	247,2	87,53	645,0
88,13	0,556	1,797	246,2	93,18	1263,0
100,0	0,525	1,904	247,2	100,0	∞

Tabelle II.

Quecksilber-Wismuth-Legirungen.

Gewichts-Procente	Spec. Widerstand	Spec. Leitungsverm.	Temp.	Volum-Procente	Mol. Verh. Hg_{100} Bi_x
0	1,309	0,763	266,0	0	$x = 0$
3,4	1,192	0,839	264,7	4,34	3,3
5,69	1,149	0,870	262,8	7,22	5,7
6,93	1,147	0,872	264,9	8,75	7,0
9,98	1,133	0,883	263,9	12,49	10,4
14,68	1,157	0,864	265,0	18,14	16,2
16,62	1,151	0,869	263,6	20,44	18,8
22,95	1,185	0,844	265,2	27,72	28,0
32,30	1,240	0,807	264,0	38,08	44,9
38,34	1,283	0,780	264,6	43,69	57,2
41,28	1,316	0,760	264,0	47,52	66,2
46,21	1,325	0,754	265,8	52,54	80,9
57,34	1,363	0,733	263,5	63,39	126,5
57,27	1,367	0,731	264,0	63,28	126,0
80,78	1,407	0,710	265,2	84,43	395,6
87,60	1,383	0,723	265,7	90,08	663,5
100,0	1,355	0,738	265,0	100,0	∞

Tabelle III.

Quecksilber-Blei-Legirungen.

Gewichts-Procente	Spec. Widerstand	Spec. Leitungsverm.	Temp.	Volum-Procente	Mol. Verh. Hg_{100} Cd_x
0	1,309	0,763	266,0	0	$x = 0$
5,94	1,028	0,973	263,7	7,31	6,1
12,07	0,936	1,069	264,0	14,68	13,3
24,81	0,897	1,114	264,0	29,18	31,9
32,83	0,898	1,113	263,7	38,56	47,3
48,12	0,936	1,068	263,4	53,67	89,8
51,45	0,945	1,058	264,5	56,95	102,6
59,46	0,972	1,029	264,1	64,68	142,0
70,73	1,002	0,998	264,9	75,11	234,0

Tabelle IV.

Quecksilber-Cadmium-Legirungen.

Gewichts-Procente	Spec. Widerstand	Spec. Leitungsverm.	Temp.	Volum-Procente	Mol. Verh. Hg_{100} Cd_x
2,55	1,086	0,925	263,7	—	$x = 4,7$
9,41	0,778	1,285	264,1	—	18,6
23,41	0,561	1,784	264,2	—	54,7
33,25	0,490	2,041	263,6	—	89,3
50,90	0,425	2,353	264,1	—	185,4
71,58	0,399	2,509	267,2	—	450,5

Neben den Gewichtsprocenten ist in den Tabellen der Gehalt der einzelnen Legirungen auch in Volumenprocenten ausgedrückt, doch ist die Berechnung dieser Zahlen nur mit einer gewissen Annäherung möglich; da für die Dichte der flüssigen Metalle nur sehr dürftige Angaben vorliegen. Ich habe bei dieser Berechnung die Daten von W. Chandler Roberts und Whrightson[1]) zu Grunde gelegt, nämlich für Zinn $s_1 = 7{,}025$, für Wismuth $s_1 = 10{,}055$, für Blei $s_1 = 10{,}37$; für Quecksilber ist die Dichte bei der betreffenden hohen Temperatur den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen; dabei ist ferner die Annahme gemacht, dass dem Blei in seinen flüssigen Quecksilberverbindungen auch bei den hier vorkommenden Temperaturen dieselbe Dichte zukomme, wie dem reinen Metall oberhalb seines Schmelzpunktes. Für die Dichte des flüssigen Cadmiums sind mir keinerlei Angaben bekannt. Der Verlauf der Curve erfährt übrigens keine wesentliche Aenderung, wenn man statt der Gewichtsprocente die Volumenprocente als Abscissen aufträgt, und eines stellt sich trotz der vorhandenen Unsicherheit mit Evidenz heraus, dass nämlich bei den hier untersuchten flüssigen Legirungen nicht die Leitungsfähigkeit gleich der mittleren Leitungsfähigkeit ihrer Bestandtheile ist[2]); wenn dies der Fall wäre, so müssten die Curven einen geradlinigen Verlauf zeigen, ähnlich wie wir dies an den von Mathiessen untersuchten Legirungen von Blei, Zinn, Cadmium etc. in festem Zustande sehen.[3])

Bei allen vier Amalgamen bemerken wir eine rasche Abnahme des Widerstandes, sobald dem Quecksilber nur wenige Procente eines fremden Metalles zugesetzt werden. Erst von einem bestimmten Gehalte an wird diese Abnahme langsamer und scheint dann beim Zinn und beim Cadmium der Zunahme des Procentgehaltes proportional fortzuschreiten, sodass sich schliesslich der Widerstand der Legirung bei zunehmendem Gehalt allmählich dem Widerstande des zweiten Metalles nähert.

1) W. Chandler Roberts u. Wrightson, Beibl. 5. p. 817. 1881.
2) Vergl. W. Siemens, Pogg. Ann. 113. p. 96. 1861.
3) Mathiessen, Pogg. Ann. 110. p. 190. Taf. VII Fig. 3. 1860.

Anders verhält sich die Sache bei den Amalgamen von Wismuth und Blei. Hier erreicht die anfängliche Abnahme des Widerstandes rasch eine Grenze, um nach Durchschreitung eines Minimums wieder in eine Zunahme überzugehen, es findet aber, bevor der Widerstand des reinen flüssigen Wismuths erreicht ist, nochmals ein Maximum statt, welches allerdings nicht so stark ist, wie das erwähnte Minimum, welches aber doch deutlich hervortritt. Die Beobachtungen an den Bleiamalgamen konnten allerdings nicht bis zu den hohen Procentgehalten durchgeführt werden, um auch hier das Maximum (zwischen 70 und 100 Proc.) sicher nachzuweisen; die Existenz eines solchen ist aber durch den Verlauf des beobachteten Theiles der Curve wahrscheinlich gemacht, und diese Wahrscheinlichkeit wird noch unterstützt durch die Angabe von L. de la Rive über den specifischen Widerstand des reinen geschmolzenen Bleies. [$\lambda = 0{,}96$, $s_1 = 1{,}04$ bei 358^0.][1])

Vergleicht man die hier ermittelten Curven über den Verlauf des Leitungsvermögens mit den von Mathiessen für feste Legirungen anderer Metalle aufgestellten, so ergibt sich ein wesentlicher Unterschied. Abgesehen von den Legirungen der Classe I, deren Curven geradlinig verlaufen, findet sich bei den Legirungen von Mathiessen durchweg die starke Biegung der Curve nach einem raschen Abfall im Leitungsvermögen auf der Seite des besser leitenden Metalles; während wir hier gerade umgekehrt das Leitungsvermögen des Quecksilbers rasch zunehmen sehen, wenn geringe Mengen der anderen Metalle zugesetzt werden.

Das Auftreten von einem Maximum und Minimum hat Mathiessen bei den festen Legirungen von Gold-Zinn, Gold-Blei und Silber-Kupfer nachgewiesen; nirgends aber findet sich bei den von ihm untersuchten Legirungen eine Analogie zu der Erscheinung, die wir hier bei den Amalgamen des Wismuths und des Bleies erkennen, dass es nämlich eine ganze Anzahl von solchen gibt, welche besser leiten, als jeder ihrer Bestandtheile.

---

1) L. de la Rive, Compt. rend. 57. p. 698. 1863.

Dass die Maxima und Minima der Curven chemischen Verbindungen der betreffenden Metalle entsprechen, ist wohl wahrscheinlich, obgleich das entsprechende Atomverhältniss kein sehr einfaches ist (etwa Hg_9Bi; $HgBi_3$; Hg_3Pb). Bemerkenswerth ist übrigens, dass die Elemente Wismuth und Blei, deren Amalgame ähnliches Verhalten zeigen, in Bezug auf ihr Atomgewicht einander nahe stehen (210 und 207, Quecksilber = 200); während Zinn (= 118) und Cadmium (= 112) wieder unter sich analog sind. Diese Analogie im Verlauf der Curven von Zinnamalgam und Cadmiumamalgam tritt übrigens blos in den Curven des specifischen Widerstandes hervor, nicht so sehr in den Curven des Leitungsvermögens.

München, März 1887.

VI. *Bestimmung magnetischer Momente und absoluter Stromstärken mit der Wage; von Adolf Koepsel.*

(Hierzu Taf. II Fig. 5—10.)

Die absoluten magnetischen und electrischen Messungen leiden bis jetzt alle an dem Uebelstande, dass dieselben auf den Erdmagnetismus bezogen werden müssen, welcher bekanntlich innerhalb kleiner Zeiträume bedeutende Schwankungen erleiden kann, Schwankungen, die um so unangenehmer fühlbar werden, als man dadurch gezwungen ist, neben den electrischen Messungen auch noch erdmagnetische Beobachtungen anzustellen, welche, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, trotz weitläufiger Correctionsrechnungen, doch immer nur einen Theil der Unregelmässigkeiten zu beseitigen erlauben.

Eine Methode, um das Moment von Stabmagneten unabhängig vom Erdmagnetismus zu bestimmen, hat Hr. Geh. Rath v. Helmholtz[1]) angegeben. Im Laufe der Zeit hat

1) v. Helmholtz, Sitzber. d. k. Acad. d. Wiss. Berlin 1883. p. 405—408.

dieselbe einige Modificationen erfahren und eine Erweiterung, welche sich auf die Messung electrischer Ströme in absolutem Maasse bezieht, welche mir von weittragendster Bedeutung auf dem gesammten Gebiete der absoluten magnetischen und electrischen Maassbestimmungen zu sein scheint.

Wie Hr. v. Helmholtz am Schlusse der erwähnten Abhandlung sagt, lässt sich eine sicherere absolute Bestimmung der Stromstärke erreichen, wenn man ihre magnetische Kraft mit dem jederzeit controlirbaren Moment eines gut gehärteten Stahlstabes vergleicht, als wenn man sie mittelst der Tangentenbussole auf den Erdmagnetismus bezieht, der in unseren mit Eisen durchwebten Gebäuden ausserdem wenige Fuss von einer ersten Beobachtungsstelle ganz andere Werthe zeigen kann. Solche Stahlmagnete erfahren selbst in Monaten noch keine so grossen Aenderungen, als sie der Erdmagnetismus im Zeitraum einiger Minuten erleiden kann. Sie sind hier durch die Art ihrer Aufhängung vollkommen unabhängig vom Erdmagnetismus gemacht, sodass die Messungen, selbst bei noch so grossen Schwankungen desselben, keine Störungen erleiden können.

Mir wurde die Ehre zu Theil, von Hrn. Geh. Rath v. Helmholtz mit der Ausführung dieser Arbeit beauftragt zu werden, und ich will es nicht unterlassen, meinem verehrten Meister an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen für die hingebende Theilnahme und das warme Interesse, welche er dem Fortgange derselben widmete.

I. Bestimmung magnetischer Momente mit der Wage.

Wie schon oben erwähnt, hat die bereits veröffentlichte Bestimmung der magnetischen Momente einige Modificationen erfahren, welche den experimentellen Theil betreffen.

Die Theorie, die an oben genanntem Orte bereits erörtert ist, will ich zum besseren Verständniss hier kurz angeben.

Wenn m und μ die Momente zweier an eine Wage gehängten Magnete sind, von denen der eine horizontal, der andere vertical aufgehängt ist, wie das Schema Figur 5 zeigt, a die Entfernung ihrer Mittelpunkte, so ist die Ge-

wichtsdifferenz, welche bei Umkehr eines der Magnete auftritt, der Hauptsache nach gegeben durch den Ausdruck:

$$G = \frac{12 m \mu}{g a^4},$$

wo g die Schwere bedeutet. Hat man drei ähnliche Magnete mit den Momenten $m_1\ m_2\ m_3$, und bestimmt die Grössen $m_1\ m_2$, $m_1\ m_3$, $m_2\ m_3$, so ergibt sich:

$$m_1 = \sqrt{\frac{(m_1 m_2)\ (m_1 m_3)}{m_2 m_3}}.$$

Der obige Ausdruck für die Gewichtsdifferenz gilt streng nur für unendlich kleine Magnete; haben dieselben endliche Längen, so treten einige Correctionsglieder hinzu. Es bezeichne H das Moment des horizontalen, V das des verticalen Magnets, $2x$ und $2y$ seien die Poldistanzen; man lege die x-Axe in die Axe des horizontalen, die y-Axe in die des verticalen Magnets und setze:

$$h = \sum \mu x^3, \qquad v = \sum \mu y^3,$$

dann ist die oben erwähnte Gewichtsdifferenz bei erlaubten Vernachlässigungen gegeben durch den Ausdruck:

$$G = \frac{12 H V}{g a^4} + \frac{40 V h - 30 H v}{g a^6}.$$

Ist nun: $H = 2\mathfrak{h} x, \quad V = 2\mathfrak{v} y, \quad h = 2\mathfrak{h} x^3, \quad v = 2\mathfrak{v} y^3,$

so wird: $$\frac{h}{H} = x^2, \qquad \frac{v}{V} = y^2,$$

und man erhält, bei Anwendung dieser Bezeichnung:

$$G = \frac{12 H V}{g a^4}\left\{1 + \frac{20 x^2 - 15 y^2}{6 a^2}\right\}.$$

Was den experimentellen Theil betrifft, so wurde zunächst, wie schon Hr. v. Helmholtz in obiger Abhandlung in Aussicht stellte, eine eisenfreie Wage mit Achatschneiden verwendet. Da deren Empfindlichkeit bis zur äussersten Grenze in Anspruch genommen werden musste, und sich während der Versuche einige Aenderungen als nöthig herausstellten, wurden diese an der ursprünglich von Hrn. Schickert in Dresden gelieferten Wage durch Hrn. Stückrath in Berlin ausgeführt. Die Befestigung der Schneiden in der bekannten Weise vermittelst Schrauben schien ein fundamen-

taler Uebelstand zu sein, denn die Schneiden verzogen sich, jedenfalls infolge von Temperaturwirkungen, immer wieder, weshalb ich Hrn. Stückrath beauftragte, die Schneiden ohne Schrauben fest in den Wagebalken einzusetzen und so zu justiren. Zugleich liess ich, um eine möglichste Unabhängigkeit von der Grösse des Schwingungsbogens zu erzielen, die Mitten der Schneiden fortschleifen, was, wie aus meinen Versuchen hervorging, ebenfalls von wesentlichem Vortheil war. Der selbstlosen und aufopfernden Thätigkeit des Hrn. Stückrath hatte ich es zu verdanken, dass ich so eine Wage erhielt, welche bei 200 g Belastung eine Genauigkeit von fast 0,01 mg ergab und noch heute ergibt. Die Wage war mit einem Spiegel versehen, und die Ablesungen wurden mit Scala und Fernrohr gemacht, welche ungefähr in $2^1/_2$ m Entfernung aufgestellt waren. Die fortwährenden Aenderungen des Nullpunktes, bedingt durch Aenderungen der Temperatur, des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft, des Luftdruckes u. s. w., wurden durch die unten näher zu beschreibende Beobachtungsmethode eliminirt.

Eine zweite wesentliche Aenderung des experimentellen Theiles war die, dass der eine früher horizontal gehängte Magnet überhaupt nicht an die Wage gehängt wurde, sondern seitlich von dem vertical aufgehängten ausserhalb des Wagekastens so hingelegt wurde, dass die Axen beider senkrecht zu einander standen, und zwar so, dass die Verlängerung der Axe des horizontalen die Mitte des senkrechten schnitt. Die Zweckmässigkeit dieser Einrichtung leuchtet ein, wenn man in Erwägung zieht, dass man so die Magnete nicht umzuhängen brauchte, ja sogar, wie eine gleich zu beschreibende Vorrichtung es ermöglichte, den Wagekasten während einer Bestimmung der Gewichtsdifferenz gar nicht zu öffnen brauchte. Man bekommt so allerdings nur die halbe Gewichtsdifferenz gegen früher, dafür aber bedeutend grössere Genauigkeit.

Um die Gewichtsdifferenz, welche sich bei der Umlegung des äusseren Magnets ergibt, zu bestimmen, ohne den Wagekasten zu öffnen, diente folgende Einrichtung:

Die Reiterverschiebung, welche oben im Kasten befestigt

war, wurde nach unten versetzt, und zwar so, dass zwei kleine Platinschälchen mit Bügel von nahezu gleichem Gewicht bequem damit auf die Wageschale, welche die Gewichte enthielt, gesetzt werden konnten; nun wurde die Wage bei der einen Lage des äusseren Magnets ins Gleichgewicht gebracht mit Hinzunahme des einen Platinschälchens, hierauf wurde der Magnet umgelegt und das erste Schälchen vermittelst der erwähnten Reiterverschiebung durch das zweite ersetzt, welches die zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes nöthigen Gewichtsstücke enthielt. Auf diese Weise war man vor Luftströmungen, welche durch die Oeffnung des Wagekastens hätten entstehen können, sicher, und die Wägungen konnten schnell hintereinander ausgeführt werden.

Der oben angeführte Ausdruck für die Gewichtsdifferenz wird bei der eben erwähnten Modification:

$$G = \frac{6HV}{ga^4}\left\{1 + \frac{20x^2 - 15y^2}{6a^2}\right\}.$$

Bestimmt man noch die Gewichtsdifferenz bei einer anderen Entfernung a_1 der Magnete, so ergibt sich:

$$G = \frac{6HV}{ga_1^4}\left\{1 + \frac{20x^2 - 15y^2}{6a_1^2}\right\}.$$

Durch Elimination von x und y aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich:

$$HV = \frac{g(Ga^6 - G_1a_1^6)}{6(a^2 - a_1^2)}.$$

Um die Nullpunktsänderungen der Wage möglichst zu eliminiren, wurden die Beobachtungen in folgender Reihenfolge angestellt, welche ich hier der Deutlichkeit und Kürze halber schematisch darstellen will (Fig. 8). V bedeutet den verticalen, an der Wage hängenden, H den horizontalen, seitlich davon hingelegten Magnet, s und n bezeichnen die Pole.

Der Wagekasten war von einem grossen, aus trockenem Eichenholz gefertigten Rahmen R (Fig. 6) umschlossen, welcher seitliche Ansätze B trug, die mit feststehenden Messingschneiden s versehen waren; hierauf ruhten die seitlichen Magnete. Die Figur zeigt einen Magnet H in solcher Lage. Um eine Verschiebung letzterer zu verhüten, waren in dieselben scharfe Rinnen eingedreht, in welche die Schneiden

hineinpassten. Die Schneiden hatten eine grössere Entfernung voneinander, als die Rinnen in den Magneten, und die hintere Schneide war um die Tiefe der Rinne abgefeilt, sodass der Magnet nur mit der vorderen Rinne auf der vorderen Schneide lag, und die hintere abgefeilte Schneide nur einen Stützpunkt bildete. Diese Anordnung war getroffen, um ein Kippen der Magnete zu verhindern. Der erwähnte Holzrahmen, dessen eigentlicher Zweck später auseinandergesetzt werden soll, war mit Stellschrauben versehen; diese ruhten auf drei Messingunterlagen, deren eine nach Sir W. Thomson's Vorschrift eben war. Die andere erhielt einen Schlitz und die dritte eine conische Vertiefung, wohinein die Spitzen der Stellschrauben passten; letztere war in einem auf die Grundplatte geschraubten Messingringe vermittelst dreier radial angebrachter Schrauben verstellbar. Die Wage stand auf ebensolchen Platten. Auf diese Weise war die relative Lage des Rahmens und damit der Magnete gegen die Wage gesichert, und feinere Correctionen konnten vermittelst der erwähnten Stellschrauben vorgenommen werden.

Die Messingschneiden *s* waren auf folgende Art an dem Rahmen befestigt: Dieselben waren zunächst auf eine dicke Messingplatte *G* (Fig. 6 u. 7) aufgeschraubt, und ihre Lage durch Stellstifte *a* gesichert. Die eine Messingplatte war auf der einen Seite des Rahmens durch Holzschrauben befestigt, die auf der anderen Seite war in einem Messingrahmen *M* mit seitlichen Stellschrauben *t* eingelagert, welche erlaubten, dieselbe seitwärts und vorwärts zu verschieben, und wurde durch starke Messingfedern *f* niedergedrückt; ausserdem konnte ihre Horizontalstellung durch Stellschrauben *r* regulirt werden. Diese Anordnung hatte den Zweck, eine feinere Einstellung der Magnete zu ermöglichen. Hatte man nämlich den Rahmen *R* in richtige Stellung zur Wage *W* gebracht, so konnte es doch vorkommen, dass der seitliche Magnet auf der einen Seite noch eine grössere Entfernung von dem vertical aufgehängten hatte, als auf der anderen Seite; solche Ungleichheit konnte dann leicht beseitigt werden.

Um die Axen der horizontalen Magnete in eine gerade Linie zu bringen, wurden die Magnete, da sie röhrenförmig waren,

mit herausziehbaren Fadenkreuzen vorn und hinten versehen, und die Einstellung dann mit einem Fernrohr aus grosser Entfernung gemacht. Auf jeder Seite wurde ein Magnet mit zwei Fadenkreuzen aufgelegt, und die vier Fadenkreuze mussten sich in einem Punkte schneiden, wenn die Axe des einen die Verlängerung der des anderen sein sollte, was ja allerdings, da die Magnete sich beim Härten immer ein wenig verziehen und deshalb nicht genau cylindrisch sind, nicht exact erreicht werden kann, jedenfalls aber auf diese Weise bis zu einem Grade, der die Beobachtungsfehler weit hinter sich zurücklässt.

Die Entfernungen der Schneiden wurden zuerst mit einem Maasstabe aus Stahl gemessen, indem die Zehntelmillimeter unter der Lupe geschätzt wurden; später wurden diese Messungen sowohl, als auch die der Dimensionen des Rahmens mit dem Kathetometer ausgeführt.

Die Magnete, deren Momente bestimmt wurden, waren dieselben, welche Hr. v. Helmholtz bei seiner oben erwähnten Arbeit gebraucht hatte, und welche dort beschrieben sind; sie wurden, um eine Erwärmung durch die Hand zu verhindern, mit einer eigens dazu gemachten Zange, welche mit Kork gefüttert war, angefasst.

Von den beiden Gewichtssätzen, die zur Messung dienten, wurden die zur Bestimmung der Gewichtsdifferenzen dienenden Stücke genau calibrirt und auf ein Normalgewicht reducirt. Diese Calibrirung erwies sich bis auf 0,01 mg als genau.

Bei den in der folgenden Tabelle aufgeführten Messungsresultaten bedeutet a_1 die geringere, a_2 die grössere Entfernung der Mitte des einen Magnets von der Mitte des anderen, G_1 und G_2 die beziehungsweisen Gewichtsdifferenzen, V_1, V_2, V_3 oder H_1, H_2, H_3 die Momente der Magnete 1, 2 und 3, je nachdem sie eine verticale oder horizontale Lage hatten. Die Gewichtsdifferenzen sind mit Benutzung des Temperaturcoëfficienten eines der Magnete auf 18° C. reducirt.

		$V_1 H_2$	$V_1 H_3$	$V_2 H_3$
12. Dec. 1885	G_1	0,035 285 g	0,034 609 g	0,044 298 g
	G_2	0,013 783 „	0,013 543 „	0,017 355 „

		$V_1 H_2$	$V_1 H_3$	$V_2 H_3$
15. Dec. 1885	G_1	0,035 291 „	0,034 608 „	0,044 298 „
	G_2	0,013 787 „	0,013 547 „	0,017 355 „

Hierbei war: $a_1 = 25{,}230$ cm, $a_2 = 31.865$ cm.

Daraus ergibt sich:	V_1	V_2	V_3
12. Dec. 1885	1338,50	1718,60	1693,80
15. Dec. 1885	1338,03	1720,00	1692,45

Nachdem mit dem Magnet 3 die Bestimmung des Temperaturcoëfficienten gemacht war, welcher sich zu 0,0007 ergab für 1° C., wobei derselbe durch Wasserdampf bis auf 90° C. erhitzt worden war, ergaben sich am 29. December 1885 bei 7° C. folgende Resultate:

	$V_1 H_2$	$V_1 H_3$	$V_2 H_3$
G_1	0,036 913 g	0,036 135 g	0,046 317 g
G_2	0,014 333 „	0,014 028 „	0,017 982 „

Hierbei war: $a_1 = 25{,}013$ cm, $a_2 = 31{,}649$ cm.

Daraus ergibt sich:	V_1	V_2	V_3
	1349,10	1729,60	1692,20
Auf 18° C. reducirt:	1338,71	1716,28	1679,16

Ferner ergab sich bei 15° C.:

	V_1	V_2	V_3
30. März 1886	1346,3	1719,6	1681,7
14. April 1886	1347,8	1724,1	1679,9
Abweichung vom Mittel	0,0005	0,0013	0,0005
Bei 25° C.:			
18. Mai 1886	1337,4	1707,3	1646,4
2. Juni 1886	1334,8	1709,4	1646,6
Abweichung vom Mittel	0,0010	0,0006	0,00007

Man sieht hieraus, dass permanente Stahlmagnete innerhalb eines Zeitraumes von 8 bis 14 Tagen bei vorsichtiger Behandlung als constant angesehen werden dürfen. Auch die Stahlsorte und das Alter der Magnete scheint hierbei eine wichtige Rolle zu spielen, da Magnet 1, der eine auffallende Constanz zeigt, aus einer anderen Stahlsorte hergestellt und älter war, als die Magnete 2 und 3.

Erwähnt soll hierbei noch werden, dass die Magnete vor der Messung nach der von Strouhal und Barus angegebenen Methode[1]) behandelt wurden.

1) Strouhal u. Barus, Wied. Ann. **20.** p. 662 ff. 1883.

Die auffällige Aenderung des Magnets 3 vom 14. April bis zum 18. Mai erklärt sich daraus, dass ich denselben behufs einer Aenderung an den Schneiden in die mechanische Werkstatt geben musste, wo er jedenfalls mit Eisentheilen in Berührung gekommen ist.

Die Methode könnte jedenfalls noch genauere Resultate ergeben, wenn man die Messung der Entfernung der Magnete verfeinert, und statt die Magnete auf Schneiden zu lagern, dieselben gegen einen Anschlag legt. Die Lagerung auf Schneiden fordert eine zu genaue Lage der Rinnen, welche sich auf einer gewöhnlichen Drehbank nicht erreichen lässt. Für genauere Bestimmungen müsste auch noch eine Beobachtungsreihe mit umgekehrten verticalen Magneten ausgeführt werden zur Eliminirung der Induction des Erdmagnetismus.

Um zu ermitteln, wie gross der durch Vernachlässigung höherer Glieder der Reihenentwickelung begangene Fehler ist, führte ich eine Rechnung mit der vollständigen Formel:

$$VH = \frac{yGg}{\{(a-x)^2+y^2\}^{-3/2} - \{(a+x)^2+y^2\}^{-3/2}}$$

aus. [Es wurden die Werthe von $V_1 H_2$ vom 12. December 1885 gewählt.] Hierin wurde einmal die Poldistanz $2y$ nach Kohlrausch zu $^5/_6$ der Länge des Magnets angenommen, das andere mal zu $^3/_5$ der Länge, wie sie aus meinen Beobachtungen durch Rechnung sich ergab. In ersterem Falle fiel das Moment um 0,0007 kleiner, in zweitem Falle um 0,0005 grösser aus, als es sich aus der abgekürzten Formel ergab. Die angegebenen Werthe der Momente, welche aus der unvollständigen Formel berechnet sind, weichen also von den aus der vollständigen Formel berechneten jedenfalls um nicht mehr als 0,0007 ab, eine Grösse, die von der Ordnung der Beobachtungsfehler ist. Wie gross die Abweichung wirklich ist, liesse sich erst feststellen, wenn die Poldistanzen genauer bestimmt würden. Jedenfalls ist die Differenz zwischen den Poldistanzen, wie sie von Hrn. Kohlrausch für röhrenförmige Magnete angegeben wird, und den aus meinen Beobachtungen berechneten zu gross, um willkürlich den einen oder den anderen Werth anzunehmen. Indess will ich bemerken, dass die von mir angewendete Methode

nicht dazu angethan ist, um Poldistanzen genau zu bestimmen, da dieselben dabei in zu hohem Maasse von kleinen Aenderungen der Entfernung der Magnete abhängen. Die Poldistanzen, wie ich sie durch Rechnung aus meinen Beobachtungen ermittelte, weichen deshalb auch in manchen Fällen bei ein und demselben Magnet um mehr als 10 Proc. voneinander ab. Für die Bestimmung der Momente hat dies indes keine Bedeutung, da sie hierbei eliminirt werden.

II. Bestimmung absoluter Stromstärken mit der Wage.

Wie bekannt, ist schon früher die Wage zu electrischen Messungen angewendet worden; die electrodynamische Wage erfüllte indessen die Hoffnungen, die man auf sie gesetzt hatte, nicht, aus begreiflichen Gründen. Da es nämlich bei dieser Wage nöthig ist, einer an die Wage gehängten Rolle den Strom zuzuführen, so wurde die Empfindlichkeit und Sicherheit der Einstellung durch diese Stromzuführung bedeutend beeinträchtigt.

Bei der hier zu beschreibenden Methode fällt diese Stromzuführung fort, der Strom wirkt von aussen auf einen an die Wage gehängten Magnet, dessen Moment nach der oben beschriebenen Methode bestimmt ist, und aus der Gewichtsdifferenz, die hierdurch entsteht, kann man die Stärke des Stromes berechnen.

Zu dieser Strommessung diente der schon oben erwähnte Holzrahmen R (Fig. 6); derselbe war rechteckig 104,991 cm lang, 40,013 cm breit, 40,351 cm hoch. Auf den Ecken waren Messingwinkel mit Hartgummiröllchen c aufgesetzt, über welche ein 0,5 mm dicker Kupferdraht gespannt wurde, und zwar so, dass man auf den zwei Längsseiten der Wage je ein wirksames Drahtrechteck k erhielt. Die rechteckige Form wurde deshalb gewählt, weil sich dieselbe am leichtesten herstellen und eine etwaige Deformation durch stärkeres Anspannen des Drahtes leicht beseitigen lässt. Dies konnte man vermittelst zweier Schrauben b, an denen Anfang und Ende des Drahtes befestigt war, schnell und leicht ausführen. Auf den inneren Längsseiten des Rahmens war je ein Holzrechteck K befestigt mit rinnenförmiger Vertiefung zur Auf-

nahme von je 100 Windungen 0,5 mm dicken, gut besponnenen und gefirnissten Kupferdrahtes.

Diese letzteren dienten zur Messung schwächerer Ströme, während die äusseren Drahtrechtecke von je einer Windung zur Messung stärkerer Ströme gebraucht werden können, hier aber nur zur Berechnung dienten.

Wie diese Berechnung gemacht wurde, das erklärt folgende Ueberlegung. Eine Windung der inneren Drahtrechtecke (von je 100 Windungen) wirkt wegen der geringeren Entfernung von dem Magnet etwas stärker, als das äussere Rechteck.

Schaltet man beide parallel zu einander, und zwar so, dass der eine Zweig in entgegengesetzter Richtung vom Strome durchlaufen wird, als der andere, so wird eine Differenzwirkung zu Stande kommen; um diese aufzuheben, bedarf es der Einschaltung von Widerstand in den stärker wirkenden Zweig, und das so erhaltene Widerstandsverhältniss wird auch das Wirkungsverhältniss der beiden Rechtecke sein, da sich ja der Strom im umgekehrten Verhältniss der Widerstände beider Zweige theilt.

Um also die Constante zu bestimmen, welche anzeigt, wieviel mal mehr die inneren Rechtecke wirken, als die äusseren, wenn beide von dem gleichen Strome durchflossen werden, welche ich kurz als Wirkungsverhältniss bezeichne, wurden die beiden äusseren Drahtrechtecke in Nebenschluss zu den inneren gelegt in der oben angedeuteten Weise und nun so lange Widerstand in den einen Zweig eingeschaltet, bis der Nullpunkt der Wage sich bei Umkehr des Stromes nicht mehr änderte.

Bei der Beobachtung wurde indess aus zwei mit wenig voneinander verschiedenen Widerständen erhaltenen kleinen Nullpunktsverschiebungen der Werth des Widerstandes berechnet, bei dessen Einschaltung die Wage keine Nullpunktsänderung mehr zeigen würde. Wegen der temperären Aenderung des Nullpunktes der Wage wurden diese Beobachtungen so angestellt, dass der Strom fünfmal hintereinander umgekehrt wurde, und aus den so erhaltenen fünf Verschiebungen die Differenzen der Mittelwerthe genommen.

Vorausgesetzt muss hierbei jedoch werden, dass beide Zweige des Stromkreises dieselbe Temperatur haben. Hierbei trat nun eine doppelte Schwierigkeit auf, deren erste leicht zu beseitigen war. Haben nämlich die beiden Zweige nicht gleichen Temperaturcoëfficienten, so wird man bei selbst kleinen Temperaturschwankungen einen falschen Werth für das Wirkungsverhältniss erhalten. Ich benutzte anfangs als Compensationswiderstand einen Siemens'schen Widerstandskasten, in welchem die Widerstände bekanntlich aus Neusilberdraht gewickelt sind, der einen zehnmal kleineren Temperaturcoëfficienten als Kupfer hat, und erhielt so Resultate, welche ziemlich bedeutend voneinander abwichen. Deshalb liess ich einen Widerstand aus Kupferdraht von ungefähr 40 S.-E. herstellen, welcher bifilar auf ein Holzkreuz mit Querstäben gewickelt wurde, und zwar so, dass die Luft durch alle Lagen frei hindurchstreichen konnte, um eine möglichst schnelle Ausgleichung mit der Zimmertemperatur zu erzielen. Hierzu wurden einige Zusatzwiderstände aus Kupferdraht von 0,5 und 0,1 S.-E. gefertigt, welche zur Bestimmung der Differenzen der Nullpunktslage dienten.

Die andere Schwierigkeit, welche nicht so leicht zu beseitigen war, ist die ungleiche Temperatur der beiden Zweige, sei es durch den Strom, sei es durch Schwankungen der Zimmertemperatur veranlasst. Der eine Zweig hatte nämlich einen Widerstand von ungefähr 0,7 S.-E., während der andere einen solchen von ungefähr 75 S.-E. besass. Um also eine Erwärmung des ersteren zu vermeiden, musste mit möglichst schwachen Strömen gearbeitet werden, was aber wieder wegen der sehr kleinen Nullpunktsverschiebungen eine Unsicherheit in der genauen Bestimmung des Wirkungsverhältnisses involvirte, da bei diesen Strömen eine Aenderung des Widerstandes um 0,5 S.-E. nur eine Verschiebung bewirkte, welche einer Gewichtsdifferenz von 0,01 mg entsprach. Es stellten sich Beobachtungsfehler heraus, welche diejenigen des Momentes der Magnete weit übertrafen. An der Widerstandsbestimmung konnte dies nicht liegen, denn diese erwies sich bis auf 0,01 Proc. ihres Werthes als genau.

Es konnte diese Erscheinung nur ihren Grund in der

ungleichen Temperatur der beiden Zweige haben, da die Zimmertemperatur durchaus nicht so constant war, dass man die Temperatur der beiden Zweige als gleich betrachten konnte, da der eine Zweig aus in freier Luft ausgespanntem, nacktem Drahte, der andere aus umsponnenem, in mehreren Lagen übereinander liegendem Drahte bestand. Eine directe Temperaturmessung ist hier auch nicht ausführbar, da jedenfalls die unteren Lagen die grössten Abweichungen von der Zimmertemperatur haben, was ja, da sie in Holz eingelagert sind, nicht zu verwundern ist. Statt des Holzrahmens einen Metallrahmen anzuwenden, oder in einem Zimmer zu arbeiten, dessen Temperatur wenigstens annähernd constant ist, wäre daher für diese Beobachtungen zu empfehlen. Ich war genöthigt, unter in dieser Beziehung sehr ungünstigen Umständen zu arbeiten, indem mir im Winter der Ofen, im Sommer die Sonne manchen Streich spielte, der mich zwang, die Arbeiten stundenlang auszusetzen oder die späten Abendstunden zu benutzen. Jedenfalls wäre auch ein Rahmen aus einem weniger veränderlichen Material als Holz wünschenswerth, da man alsdann nicht nöthig hätte, den Werth des Wirkungsverhältnisses öfter zu controliren, eine Arbeit, die immerhin nicht zu den leichtesten gezählt werden darf.

Noch eine andere Methode zur Bestimmung des Wirkungsverhältnisses wurde vorgenommen, welche hier kurz Erwähnung finden möge.

Ist x_0 der erste Schwingungsbogen der Wage, wenn auf den an dieselbe gehängten Magnet ein schwacher Strom wirkt, so wird der zweite Schwingungsbogen, wenn bei Beendigung des ersten der Strom umgekehrt wird, sein:

$$x_1 = (x_0 + \delta)\gamma,$$

worin δ die durch den Strom hervorgebrachte Zunahme, γ den Dämpfungscoëfficienten bezeichnet. Bei abermaliger Umkehr des Stromes nach Beendigung des zweiten Schwingungsbogens wird der dritte sein:

$$x_2 = (x_1 + \delta)\gamma = (x_0 + \delta)\gamma + \delta\gamma.$$

Fährt man so fort, so ergibt sich für den $(n+1)$. Schwingungsbogen:

(1) $$x_n = x_0 \gamma^n + \delta \cdot \frac{\gamma - \gamma^{n+1}}{1-\gamma}.$$

Macht man nun eine zweite ebensolche Beobachtungsreihe nur mit dem Unterschied, dass man zu Anfang den Strom im entgegengesetzter Richtung wirken lässt, als bei der ersten, so erhält man für den zweiten Schwingungsbogen:

$$x_1' = (x_0' - \delta)\gamma;$$

für den $(n+1)$. also:

(2) $$x_n' = x_0' \gamma^n - \delta \frac{(\gamma - \gamma)^{n+1}}{1-\gamma}.$$

Hieraus ergibt sich: $\gamma = \sqrt[n]{\frac{x_n + x_n'}{x_0 + x_0'}}$,

$$\delta = x_n \frac{1-\gamma}{\gamma(1-\gamma^n)} - x_0 \frac{\gamma^{n-1} - \gamma^n}{1-\gamma^n}.$$

Wie gut die Wage functionirte, kann man aus dem auf diese Weise erhaltenen Dämpfungscoëfficienten sehen. Die verschiedenen Werthe der Schwingungsbogen einer Beobachtungsreihe ergaben z. B.:

γ = 0,9639 0,9642 0,9642 0,9640 0,9642.

Da jedoch die Werthe für δ nicht grösser und nicht genauer sind, als wenn man die Verschiebung des Nullpunktes direct beobachtet, so wurde diese Methode, da sie eine ziemlich umständliche Rechnung verursachte, verlassen und direct die Verschiebung des Nullpunktes in der oben beschriebenen Weise beobachtet.

Für das Wirkungsverhältniss Γ ergaben sich aus den Beobachtungen folgende Werthe:

Γ = 111,29 111,68 111,78 111,38 111,33 111,28
110,91 110,68 110,73 110,89 110,95 110,97 110,83
Mittel: 111,13.

Durch genaue Calibrirung der angewendeten Widerstände, wozu ich im Laboratorium der Herren Siemens und Halske durch die entgegenkommende Bereitwilligkeit des Hrn. Dr. Frölich Gelegenheit fand, ergab sich, dass dieser Mittelwerth von Γ um 0,64 Proc. zu gross ausgefallen war. Der genauere Werth ist demnach:

$$\Gamma = 110{,}42.$$

Ich will nicht unterlassen, an dieser Stelle auf eine Unvollkommenheit des Apparates aufmerksam zu machen, auf die erst nach Schluss der Arbeit meine Aufmerksamkeit gelenkt worden ist, und welche möglicherweise die grossen Differenzen bei der Bestimmung des Wirkungsverhältnisses verursacht hat. Der äussere Draht k war, wie erwähnt, an den Schrauben b befestigt, und sein Ende legte sich beim Anspannen des Drahtes mit Druck in die Vertiefungen des Gewindes; war nun der Draht oder die Schraube etwas oxydirt, was ja nicht zu vermeiden ist, so bildete sich dort ein Uebergangswiderstand, der von der Spannung des Drahtes und somit auch von der Temperatur abhängig war und grosse Differenzen hervorbringen musste. Leider erlaubte es meine Zeit nicht mehr, dies näher zu untersuchen, doch werde ich, sobald es mir möglich ist, die diesbezüglichen Beobachtungen anstellen und darüber berichten. Indess sieht man, dass es leicht ist, einen derartigen Fehler zu beseitigen.

Wie schon erwähnt, dienen die inneren Rechtecke mit je 100 Windungen zur Beobachtung schwächerer Ströme. Man schaltet dieselben so hintereinander, dass sie auf den an der Wage hängenden Magnet die gleiche Wirkung ausüben, und beobachtet die von einem constanten Strom hervorgebrachte Gewichtsdifferenz. Um aus dieser die Stärke des Stromes zu berechnen, werden die Dimensionen der äusseren Rechtecke genau gemessen, welche Messung hier mit dem Kathetometer unter Zuhülfenahme eines Lothes ausgeführt wurde. Aus den Dimensionen dieser Rechtecke und dem Wirkungsverhältniss berechnet sich nun die Stromstärke in folgender Weise.

Es seien (Fig. 9) die Seiten der Rechtecke $2a$ und $2b$, ihre Entfernung voneinander $2c$, $2x$ die Länge des Wagebalkens, $2y$ die Poldistanz, m der Pol des Magnets.

Jedes der Rechtecke bringt in m das Potential P hervor, wie die entsprechende Ampère'sche Fläche; zu berechnen ist nur die in Richtung der y fallende Componente der magnetischen Kraft; diese ist:

$$-\frac{\partial P}{\partial y}.$$

Statt diesen Differentialquotienten aus den Werthen von P bei einer kleinen Aenderung von y zu berechnen:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{P(y+\delta y) - P(y)}{\delta y}, \tag{1}$$

kann man auch das Rechteck relativ zu m vertical verschoben denken um δb, einmal positiv, das andere mal negativ genommen. Dann bleiben nur die beiden Streifen der Ampère'schen Fläche längs der oberen und unteren Kante von der Breite δb, die für die Flächeneinheit das Moment $+J$ (oben) oder $-J$ (unten) nach electromagnetischem Maass in Richtung der Axe c haben. Deren Potential ist die magnetische Kraft in m, die mit K bezeichnet werde.

Nennt man Q das magnetische Potential einer mit dem magnetischen Quantum μ auf der Längeneinheit belegten geraden Linie in Richtung der oberen oder unteren Horizontalkante des Rechtecks gezogen, so ist:

$$K = \pm \sum \frac{\partial Q}{\partial z} \delta z, \tag{2}$$

[wo das Zeichen Σ die Summe von den vier Längsdrähten bedeutet]

wenn: $$J = \mu \delta z.$$

Das Potential einer solchen magnetischen Linie ist aber: (Fig. 10.)

$$Q = \int_{a_1}^{a_2} \frac{\mu}{\varrho} dx = \mu \log \text{nat.} (\varrho + x),$$

denn es ist: $$\frac{\partial}{\partial x} \log (\varrho + x) = \frac{\frac{\partial \varrho}{\partial x} + 1}{\varrho + x} = \frac{\frac{x}{\varrho} + 1}{\varrho + x} = \frac{1}{\varrho}.$$

Also ist:

$$Q = \mu \log \frac{\varrho_2 + a_2}{\varrho_1 + a_1}.$$

In unserem Falle:

$$Q = \mu \log \left\{ \frac{a + x + \sqrt{(a+x)^2 + c^2 + (b-y)^2}}{x - a + \sqrt{(a-x)^2 + c^2 + (b-y)^2}} \right\}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$-\frac{\partial Q}{\partial z} dz = \frac{\partial Q}{\partial c} dc = J \left\{ \frac{c}{\sqrt{(a+x)^2+c^2+(b-y)^2}\left[a+x+\sqrt{(a+x)^2+c^2+(b-y)^2}\right]} - \frac{c}{\sqrt{(a+x)^2+c^2+(b-y)^2}\left[x-a+\sqrt{(x-a)^2+c^2+(b-y)^2}\right]} \right\}.$$

Wenn alles symmetrisch ist, so wird der Werth von K:

$$K = 4J\left\{\underset{+a,+b}{\Psi} - \underset{+a,-b}{\Psi} - \underset{-a,+b}{\Psi} + \underset{-a,-b}{\Psi}\right\}$$

wo gesetzt ist:

$$\Psi = \frac{c}{\sqrt{(a+x)^2+c^2+(b-y)^2}\left[a+x+\sqrt{(a+x)^2+c^2+(b-y)^2}\right]}.$$

Werden die Pole als punktförmig in bekannter Entfernung liegend angesehen, so wäre der Werth dieses Ausdrucks von K für die beiden Polpunkte zu berechnen und der ganze Werth mit dem absoluten magnetischen Quantum zu multipliciren, was in jedem Pole vereinigt ist.

Der Ausdruck für die Stromstärke wird alsdann:

$$J = \frac{gG}{4m\Sigma\Psi}\,\frac{1}{\Gamma}.$$

Hierin bedeutet g die Schwere, G die durch den Strom S hervorgebrachte Gewichtsdifferenz, m der in einem Pole vereinigte Magnetismus des an der Wage hängenden Magnets, $\Sigma\Psi = \Psi_{+a+b} - \Psi_{+a-b}$ etc. Γ das Wirkungsverhältniss der beiden Drahtrechtecke.

Die Dimensionen des Rahmens waren folgende:

$2a =$	104,991 cm
$2b =$	40,013 „
$2c =$	40,351 „
$x =$	12,600 cm
$y =$	3,477 „

Hieraus folgt:

$$\Sigma\Psi = \underset{+a,+b}{\Psi} - \underset{+a-b}{\Psi} - \underset{-a+b}{\Psi} + \underset{-a-b}{\Psi} = -0{,}016\,724\,0.$$

Die Dimensionen waren so gewählt, weil bei dieser Form die nicht ganz genau zu bestimmende Poldistanz des Magnets oder die mit $\Sigma(\mu . y^3)$ multiplicirten Glieder keinen Einfluss haben, ähnlich wie bei der Gaugain'schen Tangentenboussole.

Der obige Ausdruck für J ist also unabhängig von der Poldistanz. Um dies zu zeigen, wollen wir denselben etwas vereinfachen.

Es seien von einem magnetischen Punkt aus gerechnet die Coordinaten x horizontal in Längsrichtung des Rahmens, z in Querrichtung, y vertical; $z = \pm b$, $y = \pm c$ seien die

Coordinaten der vier horizontalen Drähte, $x=a_1$ und $x=-a_2$ seien deren Endpunkte, dann ist:

$$Q_1=\int_0^{a_1}\frac{dx}{\sqrt{x^2+b^2+c^2}} \quad \text{und} \quad Q_2=\int_0^{a_2}\frac{dx}{\sqrt{x^2+b^2+c^2}},$$

$$\text{und} \quad J\frac{\partial(Q_1+Q_2)}{\partial c}=Y$$

ist die Verticalkraft, welche der Strom J auf die magnetische Einheit im Anfangspunkt der Coordinaten ausübt.

Sei $r_1^2=a_1^2+b^2+c^2$, $r_2^2=a_2^2+b^2+c^2$, $\varrho^2=b^2+c^2$, dann ist:

$$Q_1=\log\left(\frac{\varrho}{r_1-a_1}\right)=\log\left(\frac{r_1+a_1}{\varrho}\right),$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial c}=\frac{c}{\varrho^2}-\frac{c}{r}\cdot\frac{1}{r-a_1}=\frac{c}{r}\frac{1}{r+a_1}-\frac{c}{\varrho^2}$$

$$=\frac{c}{\varrho^2}-\frac{1}{a_1}\frac{c}{r}+\frac{1}{a_1}\frac{c}{r-a_1}=\frac{1}{a_1}\frac{c}{r}-\frac{1}{a_1}\frac{c}{r+a_1}-\frac{c}{\varrho^2}$$

$$a\frac{\partial Q}{\partial c}=\frac{c}{r}-\frac{c}{r+a}-\frac{ac}{\varrho^2}.$$

Entwickelt man dies nach Taylor's Lehrsatz für Zuwächse db von b, so ergibt sich:

$$\frac{a}{c}\frac{\partial Q}{\partial c}=\frac{1}{r}-\frac{1}{r+a}-\frac{a}{\varrho^2}+db\left\{-\frac{b}{r^3}+\frac{b}{r(r+a)^2}+\frac{2ab}{\varrho^4}\right\}$$

$$+\frac{db^2}{1.2}\left\{-\frac{1}{r^3}+\frac{1}{r(r+a)^2}+\frac{2a}{\varrho^4}+\frac{3b^2}{r^5}-\frac{b^2}{r^3(r+a)^2}-\frac{2b^2}{r^2(r+a)^3}-\frac{8ab^2}{\varrho^6}\right\}$$

$$+\frac{db^3}{1.2.3}\left\{3\left[\frac{3b}{r^5}-\frac{b}{r^3(r+a)^2}-\frac{8ab}{\varrho^6}-\frac{2b}{r^2(r+a)^3}\right]\right.$$

$$\left.+3\left[-\frac{5b^3}{r^7}+\frac{b^3}{r^5(r+a)^2}+\frac{2b^3}{r^4(r+a)^3}+\frac{2b^3}{r^3(r+a)^4}+\frac{16ab^3}{\varrho^6}\right]\right\}+\cdots\cdots$$

Setzt man nun: $b=\varrho\cos\vartheta$ $c=\varrho\sin\vartheta$,
so verschwindet db^3, wenn:

$$\cos\vartheta=b=0$$

oder wenn:

$$\left[\frac{3}{r_1^5}-\frac{1}{r_1^3(r_1+a_1)^2}-\frac{2}{r_1^2(r_1+a_1)^3}-\frac{8a_1}{\varrho^6}\right]+[\text{idem } r_2]$$

$$=-\varrho^2\cos^2\vartheta\left[-\frac{5}{r_1^7}+\frac{1}{r_1^5(r_1+a_1)^2}+\frac{2}{r_1^4(r_1+a_1)^3}\right.$$

$$\left.+\frac{2}{r_1^3(r_1+a_1)^4}+\frac{16a}{\varrho^6}\right]+[\text{idem } r_2],$$

woraus $\cos\vartheta$ zu finden, da:

$$r^2 = \varrho^2 + a^2 \text{ frei von } \vartheta.$$

Die Klammern [idem r_2] bedeuten die aus $\partial Q_2/\partial c$ folgenden ähnlichen Ausdrücke.

Für grosse r und a ergibt sich annähernd:

$$\frac{8(a_1 + a_2)}{\varrho^6} = \frac{16(a_1 + a_2)}{\varrho^6}\cos^2\vartheta.$$

Also:

$$\cos^2\vartheta = \tfrac{1}{2}, \qquad \vartheta = 45^0.$$

Soll also die Poldistanz des Magnets keinen Einfluss haben, so muss der Rahmen nahezu quadratischen Querschnitt bekommen und darf nicht zu klein sein.

III. Bestimmung des electrochemischen Aequivalents des Silbers mit der Wage.

Um ein Urtheil zu gewinnen über die Genauigkeit, mit der man den absoluten Werth eines Stromes vermittelst dieser Wage bestimmen kann, wurde der Apparat zur Bestimmung des electrochemischen Aequivalents des Silbers benutzt. Da diese Bestimmung schon mit grosser Genauigkeit von den Herren Kohlrausch und Lord Rayleigh ausgeführt worden ist, so bot gerade sie den besten Prüfstein für diese neue Methode, electrische Ströme zu messen.

Die Anordnung des Versuchs war folgende. In den Stromkreis einer Batterie von 10 bis 12 Grove'schen Elementen wurde ein Silbervoltameter und die beiden Drahtrechtecke mit je 100 Windungen hintereinander so eingeschaltet, dass die Wirkungen der letzteren auf den an die Wage gehängten Magnet, dessen Moment vor und nach der Messung genau bestimmt wurde, sich summirten. Statt des Silbervoltameters konnte mittelst eines einfachen Commutators ein Widerstand eingeschaltet werden, der dem des Silbervoltameters ungefähr gleich war. Diese Einrichtung hatte den Zweck, die Wage, welche bei offenem Stromkreis im Gleichgewicht war, bei geschlossenem Strom zu äquilibriren. Es wurde zunächst bei offenem Stromkreis der Nullpunkt der Wage bestimmt, wobei das eine der oben ange-

führten Platinschälchen mit zur Aequilibrirung diente. Dann wurde der Strom durch den Hülfswiderstand geschlossen und das andere Schälchen mit den Gewichten aufgesetzt, welche die Gewichtsdifferenz darstellten, in derselben Weise, wie schon oben bei der Bestimmung der magnetischen Momente beschrieben wurde. Die Wage war jetzt auch im Gleichgewicht, und der Schwingungsbogen wurde nun auf eine passende Grösse gebracht. Hierauf wurde in einem geeigneten Moment der Commutator umgelegt, wodurch das Silbervoltameter eingeschaltet wurde, und die Zeit notirt, bei welcher dies geschah. Die Wage machte nun regelmässige Schwingungen, welche immer nach einer Seite hin abnahmen; die Umkehrpunkte wurden während der ganzen Zeit des Durchgangs des Stromes notirt und nachher aus allen das Mittel genommen, wobei immer eine ungerade Anzahl von Umkehrpunkten gewählt wurde. Dieses Mittel galt als Gleichgewichtslage während der Beobachtungszeit. Beim Schluss des Versuchs wurde der Strom nicht unterbrochen, sondern durch Umlegung des Commutators wieder durch den Hülfswiderstand geleitet, wodurch einem plötzlichen Umkippen der Wage vorgebeugt wurde. Nachdem arretirt und der Strom unterbrochen war, wurde zum Schluss der Nullpunkt der Wage bei offenem Stromkreis noch einmal bestimmt; das Mittel aus der Anfangs- und Endbestimmung des Nullpunktes galt als Nullpunkt während der Beobachtung bei stromlosem Kreis. Aus den beiden so erhaltenen Gleichgewichtslagen wurde in bekannter Weise die Gewichtsdifferenz berechnet, welche der durch das Voltameter geschickte Strom an der Wage hervorbrachte.

In Bezug auf die Construction und Behandlung des Silbervoltameters verweise ich auf meine veröffentlichte Abhandlung.[1])

Das erhaltene Silbergewicht wurde nach der Spülung und Trocknung mittelst Doppelwägung auf derselben Wage bestimmt, mit der die Beobachtungen gemacht waren, und alle nothwendigen Correctionen vorgenommen.

---

1) A. Koepsel, Wied. Ann. 26. p. 476 ff. 1885.

Die Zeit wurde mit einer Taschenuhr bestimmt, welche die Secunden zeigte und vor und nach jedem Versuch mit einer Normaluhr verglichen wurde.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierin bedeutet t die Zeit in Secunden, G_s den erhaltenen Silberniederschlag in Grammen, G_i die vom Strom hervorgebrachte Gewichtsdifferenz, V das Moment des angewendeten Magnets. In der ersten Tabelle ist dasselbe auf 15° C., in der zweiten auf 25° C. reducirt, da die Beobachtungen in der Nähe dieser Temperaturen gemacht worden waren. Die Silbergewichte sind auf volle Secunden reducirt.

Tabelle I.

Temperatur 15° C.

29. März bis 14. April 1886.

t	G_s	G_i	V
2040 sec	0,970 217 g	0,062 019 g	1347.05
2040 „	0,960 983 „	0,061 445 „	1347.05
1200 „	0,574 610 „	0,079 786 „	1721.85
1200 „	0,548 425 „	0,076 172 „	1721.85

Tabelle II.

Temperatur 25° C.

18. Mai bis 2. Juni 1886.

t	G_s	G_i	V
1020 sec	0,539 612 g	0,068 604 g	1336.10
1020 „	0,538 324 „	0,068 291 „	1336.10
1020 „	0,542 924 „	0,088 144 „	1708.35
1020 „	0,541 525 „	0,087 865 „	1708.35
1980 „	0,413 803 „	0,034 617 „	1708.35
1980 „	0,418 653 „	0,035 050 „	1708.35
1020 „	0,529 345 „	0,082 683 „	1646.50
1020 „	0,524 977 „	0,082 040 „	1646.50

Die Versuche 5 und 6 der zweiten Tabelle sind mit Daniell'schen Elementen gemacht. Diese sind insofern vortheilhafter, als sie wegen ihrer bedeutend grösseren Constanz nicht ein fortwährendes Ablesen der Umkehrpunkte der Wage erfordern; es genügte eine Ablesung je dreier

Umkehrpunkte von fünf zu fünf Minuten. Die Grove'schen Elemente erforderten für eine angenäherte Constanz für jeden Versuch frische Säure.

Aus Furcht, zu niedrige Stromstärken zu bekommen, hatte ich anfangs Grove'sche Elemente benutzt und bedauerte nach dem Versuch mit Daniell'schen Elementen, nicht immer dieselben gebraucht su haben. Allerdings ist hiermit auch ein Nachtheil verbunden, da sich der Nullpunkt der Wage in dem nothwendigerweise grösseren Zeitraum der Beobachtung mehr verschieben kann, und zwar in einer Weise, welche sich der Beobachtung entzieht. Am besten würden sich für diese Versuche Accumulatoren eignen, welche bekanntlich die Vortheile des kleinsten inneren Widerstandes mit der grössten Constanz der electromotorischen Kraft, selbst bei bedeutenden Stromstärken in sich vereinigen.

Die in der letzten Verticalreihe vorstehender Tabellen angeführten magnetischen Momente sind die Mittelwerthe aus den vor und nach der Beobachtungsreihe gemachten Bestimmungen.

Aus obigen Angaben ist das electrochemische Aequivalent des Silbers berechnet worden, und zwar nach der sich ergebenden Formel:

$$A = \frac{V G_e}{t G_i} \cdot \frac{2 \Sigma \Psi \Gamma}{g y}.$$

Es ergeben sich aus den einzelnen Beobachtungen der Reihe nach folgende Zahlen:

	δ	δ^2		δ	δ^2
0,011 182	$+ 8 . 10^{-6}$	$64 . 10^{-12}$	0,011 168	$- 6 . 10^{-6}$	$36 . 10^{-12}$
78	+ 4 „	16 „	74	0 „	0 „
86	+12 „	144 „	65	− 9 „	81 „
81	+ 7 „	49 „	55	−19 „	361 „
53	−21 „	441 „	87	+13 „	169 „
77	+ 3 „	9 „	81	+ 7 „	49 „
		Mittel:	0,011 174		$\Sigma\delta^2 = 1419 . 10^{-12}$

Bezeichnet F_m, F_w den mittleren, resp. wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Bestimmung, Δ_m, Δ_w beziehentlich die des Resultates, so ergibt die Fehlerrechnung:

$$F_m = 0{,}000\,011\,, \qquad F_w = 0{,}000\,007\,4\,,$$
$$\Delta_m = 0{,}000\,003\,3\,, \qquad \Delta_w = 0{,}000\,002\,2\,.$$

Hiernach würde also der Strom $cm^{1/2}$, $g^{1/2}$, sec^{-1} in einer Secunde:

$$0{,}011\,174\,0 \pm 0{,}000\,002\,2 \text{ g}$$

Silber niederschlagen.

Hr. Kohlrausch fand die Zahl:

0,011 183,

Lord Rayleigh: 0,011 179 4.

Die Fehlerrechnung zeigt, dass man nach der beschriebenen Methode Resultate erhalten kann, die im Mittel bis auf 0,1 Proc. ihres Werthes übereinstimmen. Doch will ich nicht behaupten, dass das Endresultat nur einen wahrscheinlichen Fehler von 0,02 Proc. enthalte, denn ein Blick auf die für Γ erhaltenen Werthe genügt, um dies einzusehen.

Es macht daher diese Arbeit nicht etwa den Anspruch, eine neue, ganz präcise Bestimmung des electrochemischen Aequivalentes des Silbers zu sein, obgleich das Endresultat mit den von den Herren Kohlrausch und Lord Rayleigh gefundenen Zahlen, vielleicht durch Zufall, sehr gut übereinstimmt; die Untersuchung soll vielmehr nur darthun, dass mit dieser von Hrn. v. Helmholtz angegebenen Methode sich Stromstärken bis auf 0,1 Proc. ihres Werthes verhältnissmässig einfach bestimmen lassen, und dann allerdings, dass sie auch geeignet ist, unter günstigen Bedingungen, die sich jedoch leicht erfüllen lassen, und wozu ich vor allem einen Raum von constanter Temperatur rechne, das electrochemische Aequivalent des Silbers bis auf 0,02 Proc. seines Werthes genau zu bestimmen. Die etwa noch anzubringende Correction, welche wegen Anwendung der abgekürzten Formel noch hinzuzufügen wäre, und die ungefähr 0,05 Proc. betragen könnte, liesse sich, wenn die Poldistanz nur bis auf 1 Proc. bekannt ist, mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Auch ist diese Methode in experimenteller Beziehung noch mancher Verbesserungen fähig.

Berlin, im Februar 1887.

VII. *Magnetische Untersuchungen an Krystallen; von Walter König.*

(Hierzu Taf. II Fig. 11–18.)

Ueber die magnetischen Eigenschaften der Krystalle liegen bis jetzt nur wenige genaue Messungen vor. Aus älterer Zeit datiren — ausser den rohen Bestimmungen Plücker's[1]), die nur zu einer schwachen Controle der theoretisch abgeleiteten Gesetze dienten — die Messungsreihe, welche Hr. Hankel[2]) am Wismuth, und die Beobachtungen, die Hr. Tyndall[3]) an Kalkspath und Wismuth angestellt hat. Beide bedienten sich der Torsionswage und massen die abstossende Wirkung eines Magnetpoles auf die Krystalle, der erstere durch die directe Beobachtung der Ablenkungswinkel, der letztere, indem er die abstossende Kraft durch Torsion compensirte. Beide erhielten für das Verhältniss des Minimums zum Maximum der Abstossung beim Wismuth nahezu dieselben Werthe: Hr. Hankel 0,67, Hr. Tyndall 0,6865. Ausserdem bestätigten Hr. Hankel's Versuche das Gesetz, dass die Aenderung der Abstossung proportional sei dem Quadrat des Sinus des Winkels zwischen der magnetischen Krystallaxe und den Kraftlinien, und Hr. Tyndall folgerte aus seinen Beobachtungen, dass das inducirte Moment proportional sei der Intensität des inducirenden Feldes. Diese Versuche lieferten aber nur Verhältnisszahlen und gestatteten keine Berechnung der absoluten Werthe der Magnetisirungsconstanten. Eine solche wurde erst in neuerer Zeit nach einer wesentlich anderen Methode durch die Herren Rowland und Jacques[4]) versucht. Es wurden die Schwingungsdauern von Kalkspath- und Wismuthstäben in einem nicht homogenen, aber symmetrischen Felde bestimmt, dessen Intensität mittelst einer kleinen Inductionsspirale in absolutem

1) Plücker, Phil. Trans. 2. p. 570. 1858.

2) Hankel, Math.-phys. Ber. der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig. 1851. p. 99.

3) Tyndall, Pogg. Ann. 83. p. 400. 1851.

4) Rowland u. Jacques, Sill. Journ. (3) 18. p. 360. 1879.

Maasse gemessen werden konnte. Leider haben die erhaltenen Zahlenresultate durch ein bei der Berechnung untergelaufenes Versehen ihre Bedeutung verloren.[1]) Endlich ist in jüngster Zeit eine erneute Prüfung der Gesetze des Krystallmagnetismus durch Hrn. Stenger[2]) vorgenommen worden, der zu diesem Zwecke die Schwingungsdauern von Kalkspathkugeln in einem homogenen Magnetfelde bestimmte. Und gerade diese Messungen, die durch Genauigkeit der Methode und der Ausführung besonders ins Gewicht fallen, haben nun durch ihr der Theorie widersprechendes Resultat die Richtigkeit aller früheren Beobachtungen in Frage gestellt. Die muthmasslichen Gründe für diesen Widerspruch hat Hr. Stenger zwar angedeutet, aber seine nur mit zwei Kalkspathkugeln von nahezu gleicher Grösse und bei einer einzigen Intensität des Feldes angestellten Versuche liessen eine Entscheidung darüber nicht zu.

Mir standen auf dem hiesigen Laboratorium drei Kalkspath- und mehrere Quarzkugeln von verschiedener Grösse zur Verfügung, und ich habe dieselben benutzt, um die verschiedenen fraglichen Punkte in Betreff des Verhaltens der Krystalle im magnetischen Felde unter möglichster Variirung der Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Beobachtungsmethode und Apparate.

Von den verschiedenen möglichen Methoden der Beobachtung wurde derjenigen im homogenen Magnetfelde vor der von Tyndall angewandten der Vorzug gegeben, weil sie die Erscheinungen der Magnetkrystallkraft reiner darzustellen und die Intensität des Feldes einfacher und genauer zu bestimmen und in Rechnung zu setzen gestattet.

Ein zwischen den Wänden einer Fensternische gut befestigter Holzbalken trug den Torsionskopf einer Drehwage nebst dem daran befindlichen Glasrohre. An das untere Ende dieses letzteren konnten mittelst einer geeigneten Vorrichtung engere, kurze Glasröhren angesetzt werden, welche

1) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 17. p. 274. 1882.
2) Stenger, Wied. Ann. 20. p. 304. 1883.

ihrerseits wiederum in kleine, viereckige, aus Spiegelglasplatten gekittete Kästchen ausliefen. Diese dienten zur Aufnahme der zu untersuchenden Krystallkugeln und waren so gebaut, dass jedes Kästchen der zugehörigen Kugel nur eben Platz gewährte. Diese Einrichtung gestattete, die Kugeln unter Luftabschluss schwingen zu lassen, ohne die Wahl und Anordnung des magnetischen Feldes wesentlich zu beeinträchtigen. Die anfänglichen Messungen wurden mit Spiegelablesung gemacht, indem die Kugel mit Hülfe eines dünnen, an seinem oberen Ende einen leichten Spiegel tragenden Glasstabes an den Aufhängefaden befestigt wurde. Allein in der Befürchtung, dass der Spiegel nicht weit genug ausserhalb des magnetischen Feldes liegen, und dass die durch ihn bewirkte Luftdämpfung die Schwingungsdauer merklich beeinflussen könnte, wurden die Kugeln bei allen späteren Messungen direct mittelst ganz kleiner Glashäkchen an den Aufhängefaden gehängt und die Schwingungen auf dem Ocularmikrometer eines stark vergrössernden, auf die Oberfläche der Kugel eingestellten Mikroskopes beobachtet.

Die Glashäkchen wurden mit einem Tropfen Kolophoniumkitt oder Fischleim an den Kugeln befestigt. Die Aufhängung war entweder eine unifilare, an einfachem Cocon- oder Glasfaden, oder eine bifilare von sehr einfacher Gestalt. Zur Herstellung derselben wurde ein Coconfaden von geeigneter Länge unter Belastung so aufgehängt, dass er frei austordiren konnte; nachdem er ungefähr einen Tag so gehangen, wurden seine Enden unter möglichster Vermeidung erneuter Drillung zusammengeknüpft, der Knoten über einen an der Axe des Torsionskopfes befestigten, 1 mm dicken Kupferdrahthaken gelegt und mit einem Tropfen Kitt daran befestigt. In diese frei herabhängende Schlinge wurden unten die Krystallkugeln mit ihren Glashäkchen einfach eingehakt. Diese Aufhängungsart bewährte sich besser, als die unifilare, und wurde daher zumeist benutzt. Die ganze Länge der Aufhängung betrug ungefähr 0,5 m.

Das Glasgehäuse mit der schwingenden Kugel befand sich in der Mitte des homogenen Magnetfeldes zwischen den ebenen Polflächen eines Ruhmkorff'schen Electromagnets,

der durch den Strom von 1 bis 5 Bunsen'schen Elementen erregt wurde. Grösse und Abstand der Polflächen konnten variirt werden. Die Intensität des Feldes wurde bei jedem Versuche besonders bestimmt in der von Hrn. Quincke[1]) ausführlich beschriebenen Weise. In der Mitte des Feldes, unmittelbar neben dem Glaskästchen befand sich eine kleine Inductionsspirale von der Form der in Fig. 2 der Tafel zu dem soeben citirten Aufsatze abgebildeten, die durch eine einfache Umlegevorrichtung aus dem Felde heraus- und wieder an dieselbe Stelle hineingeführt werden konnte. Der dabei entstehende Inductionsstrom wurde an einem in der entferntesten Ecke des Beobachtungssaales aufgestellten, mit Hauy'schem Stab astasirten Wiedemann'schen Multiplicator gemessen und mit dem Ausschlage verglichen, den ein in demselben Stromkreis befindlicher, vertical stehender Erdinductor bei einmaliger Drehung um 180° ergab. Die Apparate waren so angeordnet, dass die mittelst Lampe und Scala objectiv dargestellten Ablenkungen der Nadel vom Orte des Erdinductors aus direct, vom Orte des Electromagnets aus mit Hülfe eines grossen Fernrohres abgelesen werden konnten. In den folgenden Tabellen bedeutet s den halben Ausschlag in Scalentheilen bei der Drehung des Erdinductors um 180°, s_m den ganzen Ausschlag bei der Hinein- oder Herausbewegung der Inductionsspirale, wenn der Magnet durch m Elemente erregt ist. Dann berechnet sich bekanntlich die Intensität des Feldes H_m nach der Formel:

$$H_m = \frac{F}{F'} \cdot H \cdot \frac{s_m}{s},$$

worin die horizontale Intensität des Erdmagnetismus an der Stelle des Erdinductors $H = 0{,}1947$ C.-G.-S., die Windungsfläche des Erdinductors $F = 20328$ qcm und die der Inductionsspirale $F' = 5{,}726$ qcm zu setzen ist. Da ich fürchtete, dass die magnetische Intensität mit der kleinen Inductionsspirale zu gering gefunden werden möchte, weil dieselbe nicht weit genug von dem Magnet entfernt werden konnte, so habe

1) Quincke, Wied. Ann. 24. p. 348 ff. 1885.

ich eine Vergleichung angestellt mit einer in Fig. 12 der genannten Abhandlung abgebildeten Inductionsspirale, deren Umlegevorrichtung eine viel grössere Entfernung von dem Magnet gestattete. — Die Windungsfläche dieser Spirale betrug 18,700 qcm. Beide Spiralen wurden in denselben Stromkreis geschaltet, und mit beiden abwechselnd die Intensität an derselben Stelle desselben magnetischen Feldes (zwischen cylindrischen Polen von 45 mm Durchmesser) bestimmt. Die Ausschläge des Galvanometers s für den Inductionsstrom der kleineren, S für den der grösseren Spirale betrugen:

bei 5 Elementen	Nordpol	rechts:	$s = 69{,}9$	$S = 234{,}3$
	Südpol	„ :	67,5	226,5
„ 3 „	Nordpol	„ :	46,6	157,2
	Südpol	„ :	45,9	155,5
„ 1 Element	Nordqol	„ :	19,1	66,6
	Südpol	„ :	19,9	64,6

Bezeichnet man mit H_g die Intensität, wie sie sich aus den Angaben der grösseren Spirale, mit H_k, wie sie sich aus denen der kleineren berechnet, so ergibt sich ihr Verhältniss:

für 5 Elemente:	H_g/H_k	= 1,0265
„ 3 „	„	= 1,0355
„ 1 Element	„	= 1,0315

Also ist H_k in der That kleiner als H_g, und die Angaben der kleineren Spirale sind mit 1,031, dem Mittelwerthe obiger Zahlen, zu multipliciren, um den genannten Fehler nach Möglichkeit zu verbessern. Dann berechnet sich die Intensität des Feldes für diese Polflächen, welche übrigens in den meisten Fällen zur Verwendung kamen, aus s_m und s nach der Formel:

$$H_m = \frac{s_m}{s} \cdot 712{,}6 \text{ C.-G.-S.}$$

Der dabei benutzte Werth der Windungsfläche des Erdinductors ist der mehrfach genannten Abhandlung von Hrn. Quincke entnommen; die beiden anderen Windungsflächen sind nach der ebendaselbst beschriebenen Methode neu bestimmt worden.

Kalkspath- und Quarzkugeln, in einem homogenen Magnetfelde aufgehängt, suchen ihre Axe senkrecht zu den Kraftlinien zu stellen mit einer Kraft, deren Drehungsmoment nach den theoretischen Entwickelungen Thomson's gegeben ist durch:

$$v \,.\, H_m^{\,2} (k_2 - k_1) \sin^2 \vartheta \,.\, \sin \psi \,.\, \cos \psi .$$

Es bedeutet darin: v das Volumen der Kugel, H_m die Intensität des Feldes, k_1 und k_2 die beiden Hauptmagnetisirungsconstanten des Krystalles, ϑ den Winkel der magnetischen Axe mit der Drehungsaxe und ψ den Winkel zwischen der durch diese beiden Axen gelegten Ebene mit der Aequatorialebene des Magnets. Die Grösse dieses Drehungsmomentes konnte bei dem beschriebenen Apparate sowohl durch Ablenkung mittelst Torsion, als auch durch die Schwingungsdauern der Kugeln gemessen werden. Bedeutet τ das Torsionsmoment der Aufhängung, wird der Torsionskopf aus der Lage, in welcher die Kugel bei nicht erregtem Electromagnet die äquatoriale Stellung inne hat, um einen Winkel φ_0 gedreht, und dadurch die Kugel bei erregtem Magnetismus um einen Winkel φ_m aus der äquatorialen Lage abgelenkt, so ist offenbar — bifilare Aufhängung vorausgesetzt:

$$\tau \,.\, \sin (\varphi_0 - \varphi_m) = (k_2 - k_1)\, v \,.\, H_m^{\,2} \sin^2 \vartheta \sin \varphi_m \,.\, \cos \varphi_m ,$$

also:

$$\text{(I)} \qquad K = k_2 - k_1 = \frac{\tau \,.\, \sin (\varphi_0 - \varphi_m)}{v \,.\, H_m^{\,2} \sin^2 \vartheta \,.\, \sin \varphi_m \,.\, \cos \varphi_m} ,$$

wobei τ aus der Schwingungsdauer T_0 der nicht magnetisirten Kugel gefunden werden kann:

$$\tau = \frac{\pi^2 M}{T_0^{\,2}} \quad \text{und} \quad M = \frac{2}{5} m r^2 ,$$

unter m das Gewicht, unter r den Radius der Kugel verstanden.

Bedeutet andererseits T_m die Schwingungsdauer der magnetischen Kugel, so ist:

$$K.v.H_m^2.\sin^2\vartheta + \tau = \frac{\pi^2 M}{T_m^2},$$

also:

$$\text{(II)} \qquad K = \frac{\pi^2 M}{v H_m^2 \sin^2\vartheta} \cdot \frac{(T_0 + T_m)(T_0 - T_m)}{T_0^2 . T_m^2}.$$

Zur Bestimmung von M ist die Kenntniss des Gewichtes und des Radius der Kugeln nothwendig. Letzterer wurde aus dem Volumen berechnet, indem der Gewichtsverlust der Kugeln in Wasser von bekannter Temperatur bestimmt wurde. Die in Betracht kommenden Grössen für die benutzten Kugeln sind in Tab. I zusammengestellt. Nur für die kleine Kalkspathkugel Nr. 1 wurde der Gewichtsverlust nicht direct bestimmt, sondern aus dem Mittelwerthe der specifischen Gewichte der beiden anderen Kugeln berechnet.

Tabelle I.

Dimensionen der benutzten Kugeln.

	Kalkspathkugeln			Quarzkugeln	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Absolutes Gewicht .	g 1,0181	g 4,1161	g 11,8101	g 1,4313	g 3,8776
Specifisches Gewicht	(2,7122)	2,7131	2,7113	2,6649	2,6538
Mittlerer Radius . .	cm 0,4475	cm 0,7128	cm 1,0131	cm 0,5042	cm 0,7039
Volumen	ccm 0,3754	ccm 1,5170	ccm 4,3559	ccm 0,5371	ccm 1,4611
Trägheitsmoment .	cm g 0,08155	cm g 0,8366	cm g 4,8489	cm g 0,1456	cm g 0,7686

Die Bestimmung der Schwingungsdauern nach der Gauss'schen Methode auszuführen, war bei der Kleinheit und Leichtigkeit der Kugeln und der infolgedessen verhältnissmässig raschen Beruhigung ihrer Schwingungen nicht angängig. Es wurde daher einfach die Zeitdauer einer Anzahl (10 oder 20) aufeinander folgender, einfacher Schwingungen mit Hülfe eines Chronoskopes oder — bei den genaueren Messungen — eines electrischen Registrirapparates bestimmt. Bei dieser Art der Messung war man auch der Nothwendigkeit überhoben, besondere Vorsorge treffen zu

müssen, um den magnetisirenden Strom längere Zeit hindurch constant halten zu können.

Zugleich mit den Schwingungsdauern wurde am Ocularmikrometer des Mikroskopes die Amplitude der Schwingungen abgelesen; ihr Winkelwerth konnte aus der Vergrösserung des Mikroskopes und den Dimensionen der Kugel berechnet und damit die Schwingungsdauer auf unendlich kleine Bogen reducirt werden.

An den so erhaltenen Werthen der Schwingungsdauern könnte eine zweite Correction wegen der nicht unbeträchtlichen Dämpfung für nöthig erachtet werden, allein es war die Frage, welche dämpfenden Ursachen und wie dieselben in Rechnung zu setzen waren. Eine Quelle der Dämpfung würde in der Luftreibung, eine weitere in den inneren Reibungswiderständen der Aufhängefäden zu suchen sein. Sodann aber könnte es denkbar erscheinen, dass die Schwingungen der magnetisirten Kugeln von den umgebenden Metallmassen der Pole eine dämpfende Wirkung in gleicher Weise erlitten, wie sie eine schwingende Magnetnadel von nahen Metallmassen erfährt. Diese Frage vor allem schien einer genauen Untersuchung bedürftig zu sein.

Ueber die Dämpfung der Schwingungen der Krystallkugeln im Magnetfelde.

Wenn die magnetisirten Kugeln durch Erregung von Inductionsströmen in den Eisenmassen der Pole eine Dämpfung ihrer Schwingungen erleiden, so müssen die Ablenkungs- und die Schwingungsbeobachtungen verschiedene Werthe von K ergeben. Sind beide Beobachtungen bei derselben Intensität des Feldes angestellt, so erhält man unter Voraussetzung sehr kleiner Werthe von φ_0 und φ_m durch Gleichsetzung der Ausdrücke für K in (I) und (II):

$$\frac{\varphi_0}{\varphi_m} = \left(\frac{T_0}{T_m}\right)^2.$$

Diese Beziehung wurde an der Kalkspathkugel Nr. 2 geprüft, welche mittelst eines Glasfadens an der Axe des Torsionskopfes aufgehängt wurde. Der Electromagnet wurde

durch den Strom von 1, 2, 3 und 4 Bunsen'schen Elementen erregt. Für jede dieser Intensitäten wurde zuerst die Schwingungsdauer mit dem Chronoskop, dann die Ablenkungen aus der Aequatoriallage φ_m bei Torsion um den Winkel φ_0 gemessen; φ_0 wurde so klein genommen, dass man beide Winkel der auf der Ocularscala des stark vergrössernden Mikroskopes abgelesenen Ablenkung proportional annehmen konnte. Die Constanz des Feldes wurde nicht durch directe Messung von H_m, sondern einfacher, aber auch ungenauer, durch die Ablenkungen geprüft, welche eine in der Verlängerung der Axe des Electromagnets in ca. 6 m Entfernung aufgestellte, mit Hauy'schem Stabe astasirte Magnetnadel erfuhr. Da nun in der Regel diese Ablenkung s_m bei der Schwingungsbeobachtung etwas grösser war, als diejenige s_m' bei der darauffolgenden Ablenkungsbeobachtung, so wurden die Schwingungsdauern auf letzteren Werth für die Intensität des Feldes umgerechnet nach der Formel:

$$T_m'^2 = \frac{T_m^2 \cdot T_0^2}{T_m^2 + (T_0^2 - T_m^2)\left(\frac{s'}{s}\right)^2},$$

welche unter der allerdings nicht ganz zutreffenden Voraussetzung abgeleitet ist, dass die Ausschläge s den Intensitäten H proportional seien. Bei einem Element wurde die Correction vernachlässigt. Alle Zahlen sind die Mittelwerthe aus zwei Bestimmungen bei entgegengesetzten Stromesrichtungen in den Drahtrollen des Electromagnets.

Tabelle II.

Vergleichung der Schwingungs- und Ablenkungsbeobachtungen.
Kugel Nr. 2 an Glasfaden. Polflächen von 44,8 mm in 21 mm Abstand.

m	s_m	s_m'	T_m	T_m'	φ_0	φ_m	$(T_0/T_m')^2$	φ_0/φ_m
	sc.	sc.			sc.	sc.		
0	—	—	11,50″	—	—	—	—	—
1	—	—	10,44	—	21,7	17,8	1,21	1,22
2	67,1	63,1	9,37	9,60″	21,2	14,5	1,44	1,47
3	142,5	137,8	8,86	8,98	21,3	13,3	1,64	1,60
4	194,5	188,1	8,60	8,73	21,3	12,6	1,74	1,69

Die Zahlen der letzten und vorletzten Columne stimmen beinahe miteinander überein. Wäre die besprochene Dämpfung vorhanden, so würde T_m dadurch vergrössert; also müsste $(T_0 / T_m)^2$ kleiner als φ_0 / φ_m sein; statt dessen ist es eher grösser. Es wurde versucht, diese Thatsache durch eine genaue Durchführung der Bestimmung von K nach beiden Methoden noch strenger zu bewahrheiten. Allein es stellte sich bald heraus, dass die Ablenkungsversuche wegen der Schwierigkeit einer genauen Centrirung und Verticalstellung der Axe des Torsionskopfes bei der geschilderten Art der Beobachtung sehr unsicher ausfielen. Es sind daher alle später zu besprechenden Messungen ausschliesslich nach der zweiten Methode angestellt worden.

Die Messung der Schwingungsdauern würde auch für sich allein eine Entscheidung über die Frage der inductorischen Dämpfung in mehrfacher Weise zulassen. Wäre eine solche vorhanden, so müssten z. B. die Werthe von K, die sich aus Bestimmungen bei verschiedenen Abständen von den Polflächen ergeben, verschieden ausfallen. Dies wurde ebenfalls mit der Kugel Nr. 2, dieses mal an bifilarer Aufhängung erprobt. In Anbetracht der grossen Entfernungen, auf die die Pole auseinander gerückt werden sollten, wurden für diese Versuche grosse Polflächen von 150 mm Durchmesser angewandt. Die Intensität des Feldes wurde in absolutem Maasse mittelst der kleinen Inductionsspirale bestimmt. Der Arm derselben war aber leider zu kurz, als dass man die Spirale bei diesen breiten Polflächen bis in die Mitte des Feldes hätte bringen können. Die Intensität wurde vielmehr an einer um 20 mm von der Mitte entfernten Stelle gemessen. Die grossen Abweichungen aber, welche die so berechneten Werthe von K bei wechselnden Polabständen zeigten, brachten mich auf den Verdacht, dass das Verhältniss der Intensitäten in der Mitte des Feldes und an derjenigen Stelle, an der die Inductionsspirale sich befand, mit dem Polabstand veränderlich sein könne, und ich sah mich daher zu einer nachträglichen Bestimmung dieses Verhältnisses genöthigt. Zu diesem Zwecke wurde gleichzeitig die Intensität des Feldes mittelst der kleinen Inductionsspirale an ihrer ursprünglichen

Stelle und mittelst der grösseren Spirale (s. p. 277) für die Mitte des Feldes, unmittelbar neben der Kalkspathkugel gemessen. Die Resultate sind in Tab. III zusammengestellt, in der H_m die Intensität in der Mitte, h_m dieselbe an der 20 mm von der Mitte entfernten Stelle bedeutet.

Tabelle III.

Vergleichung der Intensitäten des Feldes in der Mitte und 20 mm von der Mitte entfernt für grosse Polflächen von 140 mm Durchmesser bei wechselndem Polabstand.

m	Polabstand $d=25$ mm			50 mm			75 mm		
	H_m	h_m	H_m/h_m	H_m	h_m	H_m/h_m	H_m	h_m	H_m/h_m
5	1097	1086	1,0101	720	743	0,9681	531	560	0,9478
3	910	923	0,9856	593	589	1,0063	433	458	0,9445
1	487	460	1,0587	262	259	1,0132	180	193	0,9342

Die Tabelle zeigt, dass das Verhältniss H_m/h_m wirklich mit dem Polabstand variirt, indem es mit wachsendem d kleiner wird. Diese Aenderung kann allerdings möglicherweise nur eine scheinbare sein, da mit der Aenderung des Polabstandes auch die Wirkung des Magnets nach aussen sich ändert, und daher an denjenigen Stellen, bis zu denen die Spiralen aus dem Felde heraus entfernt werden, die magnetische Kraft, welche, wie gezeigt, dort noch nicht Null ist, in verschiedener Weise variiren kann. Auf jeden Fall aber werden die Bestimmungen mit der kleinen Inductionsspirale an der Seite des Feldes den wahren Werthen der Intensität in der Mitte näher kommen, wenn sie noch mit den oben gefundenen Verhältnisszahlen multiplicirt werden. In dieser Weise sind die Intensitäten berechnet, die in der Tab. IV unter H_m angegeben sind; s_m, s und T_m haben die oben festgesetzte Bedeutung, über λ_m siehe später. Die Stellung der Drahtrollen mit den Polen wurde stets so geregelt, dass die in der Mitte des Feldes schwingende Kugel ungefähr gleichen Abstand von beiden Polflächen hatte. Sämmtliche Zahlen sind auch hier wieder, wie ebenso bei allen späteren

Messungen, die Mittelwerthe aus zwei Beobachtungen für entgegengesetzte Magnetisirung. Der Winkel ϑ war nahezu gleich 90°.

Tabelle IV.

Schwingungsdauern der Kugel Nr. 2 an bifilarer Aufhängung zwischen grossen Polflächen bei wechselnden Abständen.

d	m	s_m	s	H_m	T_m	$10^9 \times K$	Mittel	λ_m
	0	—	—	—	9,122''	—	—	0,0218
		sc.	sc.	cm. g sec				
24,2 mm	5	23,30	14,40	1130	5,126	111		121
	3	19,39	14,58	906	5,719	123	113,7	137
	1	10,15	14,64	507	7,652	107		188
50 „	5	14,88	14,40	692	6,656	120		159
	3	12,23	14,46	588	7,218	118	119,0	173
	1	5,21	14,46	252	8,616	124		214
75,3 „	5	11,57	14,39	527	7,520	111		184
	3	9,39	14,49	423	7,966	114	117,7	193
	1	3,73	14,51	166	8,886	128		221
	0	—	—	—	9,122	—		0,0227
					Gesammtmittel:		116,8	

Hier ist nun wirklich der Mittelwerth von K für den kleinsten Polabstand etwas geringer, als für die beiden anderen Abstände ausgefallen; allein in Anbetracht der Schwankungen, die die Werthe von K überhaupt zeigen, bleibt es doch sehr zweifelhaft, ob die geringe Differenz nicht Zufälligkeiten zuzuschreiben ist.

Statt durch Aenderung des Polabstandes könnte man die Wirkung einer etwaigen inductorischen Dämpfung auch dadurch erhöhen, dass man zwischen die Pole und die schwingende Kugel gutleitende, ganz schwach magnetische oder diamagnetische Metallmassen, z. B. Kupferplatten, einführt. Allein auch die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, liessen eine Aenderung der Schwingungsdauer durch die Nähe solcher Metallmassen mit Sicherheit nicht erkennen.

Allerdings würde nun auch der Einfluss einer schwachen Dämpfung auf die Schwingungsdauer nur ein sehr geringer sein. Es war zu erwarten, dass er deutlicher in der Aenderung des logarithmischen Decrementes selbst zu Tage treten würde. Zu dem Ende wurde bei allen Schwingungsbeobach-

tungen neben der Schwingungsdauer die Abnahme der Schwingungsbogen gemessen, indem für die Reihe von Oscillationen, deren Zeitdauer bestimmt wurde, zugleich die Grösse des ersten und des letzten Bogens aufgezeichnet wurde. Das daraus berechnete logarithmische Decrement findet sich in Tabelle IV, sowie in den weiter unten folgenden Tabellen VI, VII und VIII unter λ_m angegeben. Man ersieht sofort, dass das logarithmische Decrement mit der Schwingungsdauer abnimmt, und zwar nahezu proportional derselben. Fig. 11 zeigt dies Verhalten in graphischer Darstellung; die Schwingungsdauern sind als Abscissen, die Werthe von λ_m als Ordinaten aufgetragen. Die Zahlen der Tabellen VI, VII und VIII sind in der Weise gewonnen, dass die Kalkspathkugeln Nr. 1 an einfachem Coconfaden, Nr. 2 und 3 an bifilarer Aufhängung schwingend, bei constantem Polabstand verschieden starken magnetisirenden Kräften ausgesetzt wurden. Vergleicht man die so nach Tabelle VII erhaltene Curve für die Kugel Nr. 2 mit derjenigen, welche Tabelle IV für dieselbe Kugel bei wechselndem Polabstand ergibt, so sieht man, dass beide Curven, abgesehen von einer kleinen Gesammtverschiebung, welche der elastischen Nachwirkung des Fadens zuzuschreiben sein dürfte, geradezu identisch sind Ein Einfluss des Abstandes der Pole auf die Dämpfung ist also durchaus nicht erkennbar.

Es ist endlich der Versuch gemacht worden, dieselbe Frage noch auf andere Weise zu beantworten, indem mit Kugel Nr. 3 die gleichzeitigen Bestimmungen der Schwingungsdauer und des logarithmischen Decrements mit der Abänderung wiederholt wurden, dass die Schwingungsdauern nicht durch magnetische Einwirkung, sondern mechanisch durch Aenderung des Fadenabstandes der Bifilaraufhängung verändert wurden. Zu diesem Zwecke wurde an der Axe des Torsionskopfes ein kleiner Drahtbügel befestigt, der dazu diente, ein kurzes Stück eines 3,5 mm dicken Glasstabes in horizontaler Lage zu tragen. Ueber diesen Glasstab wurden die beiden Enden des Fadens der Bifilaraufhängung so geschlungen und befestigt, dass jedes Ende frei auf dem Glasstab hin und her geschoben werden konnte. Der Spiel-

raum für den Abstand der Fäden betrug 1,5 cm. Alles übrige blieb ungeändert, nur dass natürlich der Electromagnet entfernt wurde.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Schwingungsdauer und logarithmisches Decrement der Kugel Nr. 3 bei veränderlichem Torsionsmoment der Bifilaraufhängung.

T	2,729	4,026	6,853	9,865	10,847	15,821
$10^4\,\lambda$	42	63	110	178	208	354

Auch die in den Zahlen dieser Tabelle gegebene Beziehung zwischen λ und T ist in Figur 11 durch eine Curve dargestellt. Vergleicht man die beiden für die Kugel Nr. 3 geltenden Curven, so sieht man zunächst, dass sie sich nicht in dem Punkte schneiden, der dem unmagnetischen Zustande bei den in Tabelle VIII enthaltenen Beobachtungen entspricht, also in dem oberen Endpunkte der zu dieser Tabelle gehörigen Curve, was allerdings, da die Aufhängung der Kugel in beiden Fällen nicht die gleiche war, auch kaum zu erwarten ist. Sodann aber lehrt die Vergleichung, dass die zu Tabelle VIII gehörige Curve einen weniger steilen Verlauf hat, als die der Tabelle V, d. h. dass bei der Magnetisirung die Dämpfung grösser ausfällt, als der Aenderung der Schwingungsdauer entsprechen würde, und zwar um so grösser, je stärker die Magnetisirung. Damit wäre also, entgegen den Beobachtungen an Kugel Nr. 2, ein directer Einfluss der Magnetisirung auf die Dämpfung erwiesen, vorausgesetzt, dass die beiden hier verglichenen Beobachtungsreihen wirklich in dieser Weise miteinander vergleichbar wären. Dagegen dürften aber freilich einige schwerwiegende Bedenken erhoben werden. Denn erstens war, wie schon gesagt, die Aufhängung der Kugel in beiden Fällen nicht von genau gleicher Beschaffenheit, und zweitens litten die zuletzt beschriebenen Beobachtungen an dem Uebelstande, dass die Kugel jedesmal abgehängt werden musste, um den Fadenabstand ändern zu können. Nach den Versuchen von Streintz, Schmidt u. a. über die Dämpfung von Torsions-

schwingungen ist es aber zur Genüge bekannt, welchen Einfluss jede Störung der Aufhängung durch die damit verbundenen Nachwirkungserscheinungen auf das Decrement ausübt. Die Versuche dürften also in dieser Form gegenüber denen an Kugel Nr. 2 noch nicht als entscheidend anzusehen sein. Wollte man die Frage nach der Existenz einer inductorischen Dämpfung auf diesem Wege, den ich im übrigen für den genauesten halten möchte, beantworten, so müsste man sich eines Apparates bedienen, der die Aenderung des Fadenabstandes in weniger roher Weise ohne jede Störung der Aufhängung gestatten würde.

Weitere Versuche in dieser Richtung mussten also bis zur Beschaffung eines solchen Apparates aufgeschoben werden.

Sieht man von der Existenz einer inductorischen Dämpfung ab, so ergeben die angestellten Versuche direct die Beziehung, welche zwischen dem von der Luftreibung und der inneren Reibung der Aufhängefäden herrührenden logarithmischen Decremente und der Schwingungsdauer besteht. Doch will ich das, was in dieser Hinsicht aus den Versuchen zu folgern wäre, für eine weitere Mittheilung aufsparen, in der die genannte Beziehung ausführlicher untersucht werden soll.

Die erhaltenen Zahlenwerthe für die logarithmischen Decremente gestatten schliesslich die Frage zu entscheiden, ob es nöthig ist, an den beobachteten Werthen der Schwingungsdauer noch eine den Einfluss der Dämpfung eliminirende Correction anzubringen. Die Berechnung lehrt jedoch, dass dieselbe klein genug ausfällt, um bei dem in den folgenden Versuchen erreichten Genauigkeitsgrad nicht wesentlich in Betracht zu kommen. Sie ist daher unberücksichtigt geblieben.

Ueber die Abhängigkeit der Magnetisirungsfähigkeit von der Stärke der magnetisirenden Kraft.

Die Beobachtungen der Schwingungsdauern wurden zunächst dazu benutzt, um festzustellen, ob der Werth von K sich mit der Stärke des Feldes ändere oder nicht. Es wurden hierfür die Kugeln so aufgehängt, dass der Winkel ϑ

zwischen der magnetischen und der Drehungsaxe nahezu ein rechter, also das Drehungsmoment am grössten war. Sie befanden sich zwischen den kleinen Polen des Electromagnets von 45 mm Durchmesser, die so eng wie möglich aneinander gerückt wurden. Die Magnetisirung erfolgte nacheinander durch 5, 4, 3, 2 und 1 Bunsen'sche Elemente. Die Schwingungsdauern wurden mit electrischem Registrirapparat, die Intensitäten des Feldes mit der kleinen Inductionsspirale in der oben beschriebenen Weise gemessen. Jede Messung wurde sofort bei entgegengesetzter Stromesrichtung wiederholt und aus den so erhaltenen Werthepaaren das Mittel genommen. Für jede Magnetisirung wurde die Intensität durch mehrmaliges Ein- und Ausführen der Inductionsspirale bestimmt; die in den Tabellen gegebenen Werthe von s_m sind die Mittel aller dieser Bestimmungen. Ebenso wurden die Ausschläge s für den Erdinductor vor und nach jeder Messung am Magnet controlirt. Am Anfange und am Schlusse des ganzen Satzes wurde endlich die Schwingungsdauer der Kugel im unmagnetischen Zustande bestimmt. Dieselbe erwies sich in der Regel als nahezu ungeändert.

Nur bei den Messungen mit Kugel Nr. 1 war T_0 am Schlusse der Messung 14,182″, während es am Beginne derselben 15,889″ betragen hatte. Ein Theil dieser Differenz dürfte auf Rechnung des rückständigen Magnetismus der Pole zu setzen sein, da bei dieser letzten Messung die sonst gebrauchte Vorsichtsmaassregel, die Spiralen des Magnets auseinander zu rücken, versäumt worden war. Die rückständige Intensität des Feldes beträgt unter diesen Umständen etwa 80 C.-G.-S., was, wenn T_0 ungeändert $= 15{,}889''$ geblieben wäre, eine Schwingungsdauer von 15,283″ hätte erwarten lassen. Die Differenz dieses Werthes von dem wirklich beobachteten, d. h. 1,101″ würde also ungefähr diejenige Aenderung darstellen, welche aus einer Aenderung der Torsion des Fadens im Laufe der Messung hervorgegangen wäre. Um den hieraus entspringenden Fehler nach Möglichkeit zu verbessern, wurde für die Berechnung der K nicht der Mittelwerth von T_0 benutzt, sondern die Differenz 1,101″ gleichmässig über das Zeitintervall der ganzen Messung vertheilt gedacht

und zu jedem T der für diesen Zeitpunkt gültige Werth von T_0 berechnet.

Die Resultate sind in den Tabellen VI bis X zusammengestellt.

Tabelle VI.

Kugel Nr. 1 (Kalkspath) aufgehängt an einfachem Coconfaden. $\vartheta = 85° 42'$. Polabstand 16 mm.

m	s_m	s	H_m	T_m	λ_m	$10^9 \times K \times \sin^2\vartheta$
0	—	—	—	15,889″	0,1140	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	64,94	15,83	3019	1,483	0,0079	106
4	59,20	15,36	2746	1,609	0,0092	108
3	48,67	15,23	2277	1,946	0,0113	107
2	34,87	14,95*)	1662	2,637	0,0160	108
1	17,79	14,92	850	4,957	0,0262	108
0	—	—	—	14,182	0,1045	—
				$10^9 K . \sin^2\vartheta$ im Mittel:		107,4
				$10^9 . K$ „ „ :		108,0

*) Multiplicator etwas geändert.

Tabelle VII.

Kugel Nr. 2 an bifilarer Aufhängung. ϑ ca. 90°. Polabstand 22 mm.

m	s_m	s	H_m	T_m	λ_m	$10^9 \times K$
0	—	—	—	8,911″	0,0222	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	42,84	19,77	1545	3,963	0,0098	116
4	37,16	19,72	1343	4,442	0,0108	115
3	28,31	19,86	1016	5,415	0,0138	113
2	25,56	19,76	922	5,757	0,0146	113
1	13,64	19,86	489	7,508	0,0191	117
0	—	—	—	8,917	0,0233	—
				$10^9 \times K$ im Mittel:		114,8

Für den Kalkspath zeigt Tabelle VIII eine geringe, aber regelmässige Abnahme der Werthe von $K . \sin^2\vartheta$ mit wachsender Intensität des Feldes. Allein die Kugel Nr. 2 ergibt eher das Gegentheil davon, und die kleinste Kugel zeigt trotz der sehr viel weiter getriebenen Magnetisirung ganz unregelmässige Schwankungen und nur für den kleinsten Werth von H_m ein sehr gerinfügiges Sinken. Es ist also die Differenz der beiden Hauptmagnetisirungsconstanten

des Kalkspaths bis zu einer Magnetisirung von 3000 cm g sec hinauf so gut wie constant.

Tabelle VIII.

Kugel Nr. 3 (Kalkspath) an bifilarer Aufhängung. $\vartheta = 88° 11'$. Polabstand 27 mm.

m	s_m	s	H_m	T_m	λ_m	$10^9 \times K \times \sin^2\vartheta$
0	—	—	—	12,407″	0,0233	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	43,76	17,20	1813	5,140	0,0094	105
4	38,05	17,07	1588	5,722	0,0103	105
3	30,05	17,10	1252	6,801	0,0112	106
2	20,74	17,00	870	8,493	0,0138	107
1	10,21	17,08	426	10,966	0,0181	110
0	—	—	—	12,393	0,0213	—

$10^9 \times K . \sin^2\vartheta$ im Mittel: 106,6

$10^9 \times K$ „ „ : 106,7

Tabelle IX.

Kugel Nr. 4 (Quarz) an einfachem Coconfaden.

m	s_m	s	H_m	T_m	$10^9 \times K$
0	—	—	—	17,624″	—
	sc.	sc.	cm g sec		
1	16,57	15,14	780	14,163	7,8
2	31,19	15,12	1470	10,743	6,7
3	43,98	14,99	2091	8,762	6,0
4	54,34	14,92	2595	7,605	5,6
5	59,16	15,05	2801	7,077	5,7
0	—	—	—	17,664	—

$10^9 \times K$ im Mittel: 6,36

Tabelle X.

Kugel Nr. 5 (Quarz) an bifilarer Aufhängung.

m	s_m	s	H_m	T_m	$10^9 \times K$
0	—	—	—	10,335″	—
	sc.	sc.	cm g sec		
5	41,26	16,64	1767	8,849	5,7
4	35,59	16,82	1491	9,128	6,2
3	28,24	16,85	1194	9,527	6,1
2	21,14	16,83	895	9,859	6,1
1	11,78	16,68	503	10,180	6,0
0	—	—	—	10,343	—

$10^9 \times K$ im Mittel: 6,02

Deutlicher zeigen die beiden Quarzkugeln eine Abnahme von K mit wachsenden Werthen von H. Aber der Betrag der Grösse K ist beim Quarz so gering, dass es grosser Vorsicht bei diesen Versuchen bedarf. Vor allem ist peinlichste Sauberkeit nöthig. Die grössere Kugel zeigte anfangs die merkwürdigsten Unregelmässigkeiten in ihrer Einstellung zwischen den Magnetpolen, die aber verschwanden, nachdem die Kugel in verdünnter Salzsäure gelegen hatte und mit Wasser und Alkohol gewaschen worden war. Die Abnahme der Magnetisirungsfähigkeit mit wachsender Kraft des Feldes steht vielleicht in Zusammenhang mit der von Hrn. Tumlirz[1]) am Quarz entdeckten Erscheinung des remanenten Magnetismus. Denselben an meinen Quarzkugeln nachzuweisen, ist mir allerdings nicht gelungen, ebenso wenig wie an Kalkspathkugeln. Dagegen habe ich an einer kleinen Quarzplatte das von Hrn. Tumlirz beschriebene Verhalten beobachtet.

Ueber das Sinusgesetz.

Einer weiteren Bestätigung bedarf die Formel (II) hinsichtlich der in ihr ausgesprochenen Beziehung zwischen dem Drehungsmoment der magnetisirten Kugel und dem Winkel ϑ ihrer magnetischen Axe mit der Drehungsaxe. Es soll danach der für einen beliebigen Werth von ϑ durch die Gleichung:

$$k = \frac{\pi^2 M (T_0 + T_m)(T_0 - T_m)}{v \cdot H_m^2 T_0^2 \cdot T_m^2}$$

definirte Grösse, dividirt durch $\sin^2\vartheta$, für alle ϑ den constanten Werth K ergeben. Dies verlangt ausser der Bestimmung von H und T eine genaue Messung des Winkels ϑ, die bei den kleinen Kugeln so wenig durchführbar erschien, dass ich mich in diesen Versuchen auf die Benutzung der grossen Kalkspathkugel Nr. 3 beschränkt habe. Aber auch diese Kugel war noch zu klein, als dass die von Hrn. Stenger benutzte Methode der Winkelmessung, welche ein sehr genaues Centriren der Kugel auf dem Spectrometertische verlangt, hätte angewandt werden können. Vielmehr wurde nach

1) Tumlirz, Wied. Ann. 27. p. 133. 1886.

mehrfachem Probiren folgendes Verfahren als das brauchbarste gefunden.

Das zur Aufhängung dienende Glashäkchen wurde in einer beliebigen Lage gegen die magnetische Axe angekittet, und die zur Berechnung von k nöthigen Werthe von T_0, T_m und H_m in der beschriebenen Weise für einen Strom von 5, 3 und 1 Bunsen'schen Elementen bestimmt. Dann wurde die Kugel abgehängt und zuvörderst dasjenige Ende des Axendurchmessers, das dem Aufhängepunkte am nächsten lag, auf der Oberfläche durch einen kleinen Fuchsinfleck markirt. Um sicher zu sein, wirklich das Ende eines Durchmessers und nicht einer parallelen Sehne zu treffen, wurde die Kugel auf eine durchbohrte Korkunterlage und diese auf ein versilbertes Planglas gelegt. Beleuchtete man die Kugel von oben her mittelst einer schräg gehaltenen Glasscheibe, so konnte man durch diese hindurch zwei complementäre Axenbilder wahrnehmen, herrührend von den durch die Kugel gegangenen und am Spiegel reflectirten Strahlen. Es gab dann immer eine Lage des Auges, bei der diese beiden Bilder zusammenfielen. Bedeckte man dann noch die Rückseite der beleuchtenden Glasplatte bis auf ein kleines Diopterloch mit hellem Papier, so konnte man zugleich mit den Axenbildern das an der Kugeloberfläche reflectirte Bild des Diopterloches wahrnehmen. Brachte man diese drei Bilder durch geeignetes Drehen der Kugel zum Zusammenfallen, so musste die Sehrichtung den Axendurchmesser der Kugel bilden. Es wurde also der Fuchsinfleck so angebracht, dass er sich mit dem Spiegelbilde des Diopters und den Axenbildern deckte.

Die Kugel wurde darauf an eine kurze Oese von Coconfaden gehängt, welche von einem kleinen Drahtdreifuss so getragen wurde, dass die Kugel frei in passender Höhe über der Fläche hing, auf der der Dreifuss stand. Derselbe wurde auf die horizontale Platte eines verstellbaren Tischchens gestellt, und die Kugel durch einen geeignet angebrachten Spiegel von schwarzem Glas mit polarisirtem Licht in der Richtung ihrer optischen Axe beleuchtet. Auf einem zweiten, ebenfalls verstellbaren Tischchen befand sich ein kleines

Goniometer mit einem in ganze Grade getheilten Verticalkreis, dessen Nonius noch 4′ abzulesen erlaubte. Es trug an seiner Axe ein versilbertes Deckgläschen, dessen Ebene genau parallel der Drehungsaxe des Goniometers gerichtet wurde. Das Tischchen wurde genau horizontal und in solche Höhe eingestellt, dass der Spiegel des Goniometers durch Verschieben des letzteren auf der Tischplatte in die Verlängerung des Axendurchmessers der frei hängenden Kalkspathkugel gebracht werden konnte. Um diese Richtung festzulegen, blickte man durch einen Turmalin auf die Kugel und befestigte diesen in solcher Stellung, dass das durch ihn gesehene Axenbild mit dem auf der Kugeloberfläche markirten Punkte zusammenfiel. Der Turmalin trug an seiner der Kugel zugewandten Seite eine weisse, mit kleiner Diopteröffnung versehene Papierscheibe. Das Goniometer wurde nun so eingestellt, dass das Spiegelbild dieser Diopteröffnung neben dem Axenbilde am Spiegelrande erschien. Dann fiel die Spiegelnormale mit der Richtung des Axendurchmessers zusammen. Das Goniometer wurde darauf entweder so weit gedreht, dass dieselbe Spiegelnormale lothrecht stand, was ebenfalls durch Spiegelung eines Papierdiopters einerseits in dem Spiegel des Goniometers, andererseits in einem auf die horizontale Fläche des Tischchens gelegten Planspiegel controlirt wurde; der so gefundene Winkel ist direct der Winkel ϑ. Oder das Goniometer wurde so auf dem Tischchen verschoben, dass das Spiegelchen von der anderen Seite her in das Gesichtsfeld hineinragte, und wie zuerst, auf Parallelität der Spiegelnormale mit der Richtung des Axendurchmessers eingestellt; der abgelesene Winkel beträgt dann 2ϑ. Nach jeder Methode wurde der Winkel etwa zehnmal gemessen. Die beiderseitigen Mittelwerthe stimmten meistens bis auf einige Minuten überein.

Diese Winkelmessung ist mit ziemlicher Genauigkeit ausführbar. Aber die Richtigkeit des so erhaltenen Werthes hängt natürlich von der Genauigkeit ab, mit der die Richtung des Axendurchmessers auf der Kugel fixirt ist, und diese Schwierigkeit dürfte die hauptsächlichste Fehlerquelle bilden.

Ich gebe zunächst in Tab. XI die Resultate der für sechs verschiedene Werthe von ϑ angestellten Messungen.

Tabelle XI.

Schwingungsbeobachtungen für verschiedene Werthe von ϑ.
Kugel Nr. 3 an bifilarer Aufhängung.

1. $\vartheta = 88^0\ 11'$.

m	s_m	s	H_m	T_m	$10^9 \times k$	$10^9 \times K$
0	—	—	—	12,407″	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	43,76	17,20	1813	5,140	105	105
3	30,05	17,10	1252	6,801	106	106
1	10,21	17,08	426	10,966	110	110
0	—	—	—	12,393	—	—
				im Mittel:	107,0	107,1

2. $\vartheta = 69^0\ 50'$.

0	—	—	—	11,961″	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	40,73	16,93	1714	5,511	97,0	110
3	28,63	16,79	1202	7,129	96,3	109
1	10,16	16,94	427	10,740	100,2	114
0	—	—	—	11,947	—	—
				im Mittel:	97,8	111,0

3. $\vartheta = 60^0\ 17'$.

0	—	—	—	10,680″	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	35,79	17,23	1480	6,452	76,2	101
3	27,87	17,33	1146	7,333	78,7	104
1	9,96	17,63	408	9,670	82,3	109
0	—	—	—	10,189	—	—
				im Mittel:	79,1	104,7

4. $\vartheta = 37^0\ 53'$.

0	—	—	—	9,350″	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	40,55	17,37	1626	6,711	44,9	119
3	30,59	17,29	1261	7,550	42,5	113
1	11,61	17,27	479	9,017	44,5	118
0	—	—	—	9,379	—	—
				im Mittel:	44,0	116,7

5. $\vartheta = 23^0\ 42'$.

0	—	—	—	11,374″	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	38,86	17,01	1628	9,176	17,1	106
3	30,44	16,98	1278	9,837	17,2	107
1	11,22	16,95	467	11,062	17,7	109
0	—	—	—	11,305	—	—
				im Mittel:	17,3	107,3

6. $\vartheta = 16° 12'$.

m	s_m	s	H_m	T_m	$10^9 \times k$	$10^9 \times K$
0	—	—	—	7,729''	—	—
	sc.	sc.	cm g sec			
5	36,78	17,46	1501	7,309	8,7	112
0	—	—	—	7,624	—	—
3	28,47	17,57	1155	7,376	8,7	112
0	—	—	—	7,573	—	—
				im Mittel:	8,7	112,0

Die Verschiedenheiten der Werthe von T_0 in den einzelnen Abschnitten dieser Tabelle rühren vornehmlich daher, dass der Fadenabstand nicht immer der gleiche war, weil das zur Aufhängung der Kugeln dienende Glashäkchen mehrfach erneuert werden musste. Bei der letzten Messung begannen die Fäden der lange Zeit benutzten Aufhängung schlecht zu werden, wie aus der Inconstanz der Werthe von T_0 während dieses Satzes hervorgeht. Die Messungen mussten daher unterbrochen werden. Ich stelle in Tabelle XII die Ergebnisse dieser sechs Beobachtungsreihen vergleichend zusammen; die erste Spalte enthält die Winkel, die zweite die für die einzelnen Reihen erhaltenen Mittelwerthe von k, die drei folgenden die Werthe von K, wie sie sich aus denen von ϑ und k für die drei verschiedenen Intensitäten des Feldes berechnen, und die letzte Spalte endlich die Mittelwerthe von K für die einzelnen Reihen.

Tabelle XII.

Zusammenstellung der Ergebnisse aus Tabelle XI.

ϑ	$10^9 \times k$	$10^9 \times K_5$	$10^9 \times K_2$	$10^9 \times K_1$	$10^9 \times K$
88° 11'	107,0	105	106	110	107,1
69 50	97,8	110	109	114	111,0
60 17	79,1	101	104	109	104,7
37 53	44,0	119	113	118	116,7
23 42	17,3	106	107	109	107,3
16 12	8,7	112	112	—	112,0
	Mittel:	108,8	108,5	110,0	109,8

Eine Vergleichung der Zahlen in der dritten, vierten und fünften Spalte mit einander lehrt, dass auch hier wieder meistens eine Abnahme der Werthe von K mit wachsender

Intensität des Feldes zu beobachten gewesen ist; ebenso wie in Tabelle VIII. Eine Vergleichung der Zahlen in der letzten Spalte aber lässt ersehen, dass für die verschiedensten Werthe von ϑ nahezu der gleiche Werth von K sich ergibt. Die Abweichungen der Mittelwerthe von K sind allerdings grösser als die in Tabelle VIII. Allein die Unsicherheit der Messungen ist hier auch eine beträchtlich grössere, erstens wegen der Schwierigkeit der Bestimmung von ϑ, sodann aber auch wegen der Schwankungen des Erdmagnetismus und der dadurch bedingten Ungleichheit in der Bestimmung von H_m, die um so grösser sein dürfte, auf je längere Zeit die zu vergleichenden Beobachtungen sich erstreken. Jedenfalls aber sind die Abweichungen durchaus unregelmässig und zeigen keinerlei Abhängigkeit von ϑ, sodass sie wohl unbedenklich als Folgen der Mängel der Beobachtungsmethode anzusehen sind. Demnach ist das Resultat dieser Messungen eine Bestätigung des Thomson'schen Sinusgesetzes.

Es könnte scheinen, als ob diese aus nur sechs Zahlen gezogene Schlussfolgerung nicht entscheidend ins Gewicht fallen könnte gegenüber den weit zahlreicheren Beobachtungen, welche Hrn. Stenger zu seinem Schlusse gegen das Thomson'sche Gesetz geführt haben, um so mehr, als die von ihm befolgte Methode, wie ich gern einräume, der meinigen in einigen Punkten an Genauigkeit überlegen sein dürfte. Allein ich glaube den Beweis führen zu können, dass gerade diese Stenger'schen Zahlen sich ebenfalls zu Gunsten der Thomson'schen Theorie deuten lassen. Die von Hrn. Stenger beobachteten Abweichungen finden nämlich ihre völlige Erklärung, wenn man annimmt, dass sich zu dem von der Krystallstructur herrührenden, mit ϑ veränderlichen Drehungsmomente der Kugel ein zweites, von Magnetismus inducirtes, aber von ϑ unabhängiges, also bei allen Beobachtungen gleiches Drehungsmoment hinzugesellte. Bezeichnet man dasselbe mit $v.L$, so würde die Formel, welche die Beobachtungen darstellt, lauten:

$$L + K.\sin^2\vartheta = \frac{\pi^2 M}{v H_m^2}\left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T_0^2}\right).$$

In der That, wenn man die Beobachtungen in der Form darstellt, wie es Hr. Stenger thut, dass man den Ausdruck:

$$\left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) : \sin^2\vartheta$$

berechnet, so muss man nach obiger Gleichung Werthe für diesen Ausdruck erhalten, welche mit abnehmendem ϑ wachsen. Dagegen erhält man nahezu constante Werthe, wenn man die Grösse K nicht aus ϑ, T_m und T_0, sondern aus zwei beliebigen Werthepaaren von ϑ und T_m berechnet, weil dann mit T_0 auch L herausfällt. Dies bestätigt sich bei einer Anwendung auf die Stenger'schen Zahlen vollständig. Um jedoch die Richtigkeit dieser Erklärung soviel wie möglich zu erhärten, habe ich aus den beiden Beobachtungsreihen des Hrn. Stenger K und L nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet unter Benutzung der von Hrn. Stenger angegebenen Werthe von H_m[1]), M und r. Es ergab sich für die erste Kugel:

$$10^9 \times K = 119{,}9; \qquad 10^9 \times L = 4{,}48,$$

für die zweite Kugel:

$$10^9 \times K = 116{,}4; \qquad 10^9 \times L = 5{,}29.$$

Mit Hülfe dieser Werthe kann man zu den beobachteten Werthen von T_m und T_0 die zugehörigen Werthe von ϑ oder aus den beobachteten Werthen dieses Winkels die zugehörigen Werthe des Ausdrucks:

$$A = \left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) : \sin^2\vartheta$$

berechnen und mit den entsprechenden Zahlen in dem Aufsatze des Hrn. Stenger vergleichen. In der Tabelle XIII sind beide Arten der Vergleichung durchgeführt.

Besser als aus den Tabellen ersieht man aber die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung aus der graphischen Darstellung in den Figuren 12 und 13.

Es sind darin die ϑ als Ordinaten, die Grössen A als Abscissen aufgetragen. Die Curve ist nach der Berechnung gezeichnet; die Kreuzchen bedeuten die beobachteten Werthe.

---

1) Siehe auch Stenger, Wied. Ann. 28. p. 368. 1886.

Man sieht, wie sich dieselben um die berechnete Curve gruppiren.

Tabelle XIII.

Vergleichung zwischen Beobachtung und Berechnung für die von Hrn. Stenger an Kalkspathkugeln ausgeführten Messungen.

Erste Kugel.				Zweite Kugel.			
Werthe von ϑ		Werthe von A		Werthe von ϑ		Werthe von A	
beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
81,6°	81,50°	0,000 594	0,000 594	86,4°	85,4°	0,000 612	0,000 613
81,586	82,18	596	594	84,2	81,9	608	614
79,41	78,25	590	594	76,1	77,8	623	615
69,445	70,70	606	597	65,3	64,1	628	619
59,244	57,88	585	601	57,4	58,4	638	624
50,247	50,57	614	609	48,1	48,3	639	635
30,444	31,39	688	656	35,9	34,9	637	664
25,832	26,10	696	685	27,5	27,8	723	712
20,502	21,46	799	747	24,0	25,7	830	748
13,07	11,45	860	991	12,2	12,0	1 16	1 18
9,633	7,48	0,001 11	0,001 34	11,6	10,9	1 18	1 25
				6,1	1,7	0,002 43	0,002 97

Es fragt sich, worauf diese zunächst empirisch gefundene Erklärung thatsächlich zurückzuführen ist. Hr. Stenger glaubt als die Ursachen der Abweichungen seiner Zahlen vom Sinusgesetz den möglicherweise vorhandenen Einfluss einer Coërcitivkraft oder einer Selbstinduction der Krystalltheilchen anführen zu können. Die Resultate meiner Beobachtungen lassen, zumal für eine so geringe Intensität, wie sie Hr. Stenger anwandte, weder die eine, noch die andere dieser Annahmen als zutreffend erscheinen; und ebenso wenig würde die Form der obigen empirischen Gleichung auf eine derartige Erklärung hindeuten. Vielmehr dünkt es mir wahrscheinlicher, dass die durch $v.L.H_m^2$ dargestellte Richtkraft in der äusseren Anordnung der Versuche bedingt war; vielleicht übte der Magnet auf irgend welche Theile der Aufhängevorrichtung ein constantes Drehungsmoment aus, das im übrigen gegen das des Kalkspaths klein genug war, um leicht übersehen werden zu können; würde es doch nach der Berechnung nicht mehr als ungefähr $^1/_{25}$ des letzteren betragen. Ich glaube, diese Erklärung wagen zu können, da Hr. Stenger nicht angibt, dass er die von ihm schliess-

lich benutzte Aufhängevorrichtung direct daraufhin untersucht hätte, ob sie nicht doch eine wenn auch nur äusserst geringe Richtkraft im magnetischen Felde zeigte. Die von mir angewandte Art der Aufhängung vermied, wie aus der Beschreibung ersichtlich, eine derartige Fehlerquelle so gut wie vollständig.

Da somit die durch Genauigkeit und Sorgfalt ausgezeichneten Messungen Hrn. Stenger's nicht nur nicht gegen die Thomson'sche Theorie sprechen, sondern vielmehr geradezu eine Bestätigung derselben bilden, so habe ich es für überflüssig erachtet, meinen bereits dargelegten Messungen über diesen Punkt noch weitere folgen zu lassen.

Die absoluten Werthe der Hauptmagnetisirungsconstanten.

Es erübrigt, nach dem völligen Beweise der Zulässigkeit der Formel II, die absoluten Werthe von K daraus zu berechnen und zu vergleichen.

Für die Quarzkugeln wurden die Werthe von ϑ für die Beobachtungen der Tabellen IX und X nicht ermittelt wegen der Ungenauigkeit dieser Messung, die beim Quarz durch die Eigenart des Axenbildes noch bedeutend erhöht wird. Es muss also dahingestellt bleiben, ob die Differenz zwischen den Mittelwerthen:

$K = 63{,}6 \times 10^{-10}$ für die kleinere Kugel Nr. 4,
und $K = 60{,}2 \times 10^{-10}$ für die grössere Kugel Nr. 5

auf einer Verschiedenheit des Materials oder nur des Winkels ϑ beruht.

Für die Kalkspathkugeln ergeben sich die Zahlen:

Nr. 1: $K = 1080 \times 10^{-10}$ aus Tabelle VI
„ 2: $K = 1168 \times 10^{-10}$ „ „ IV
$= 1148 \times 10^{-10}$ „ „ VII
„ 3: $K = 1067 \times 10^{-10}$ „ „ VIII
$= 1083 \times 10^{-10}$ „ „ XII (nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet) und für die von Hrn. Stenger benutzten grossen Kugeln:

für die erste: $K = 1199 \times 10^{-10}$,
„ „ zweite: $K = 1164 \times 10^{-10}$.

Die Kugeln Nr. 1 und 3, welche von den Herren Steeg und Reuter in Homburg gleichzeitig und wohl auch aus demselben Stück gefertigt worden waren, zeigen fast genau gleiche Werthe von K; Nr. 2, die vor längerer Zeit von derselben Firma bezogen war, hat einen etwas grösseren Werth von K, und auch, wie Tabelle I zeigt, ein etwas höheres specifisches Gewicht. Den Stenger'schen Kugeln kommen ebenfalls höhere Werthe von K zu, und das specifische Gewicht ergibt sich gleichfalls beträchtlich höher, wenn man es nach Hrn. Stenger's Daten aus dem absoluten Gewicht und dem Volumen berechnet. Es würde nämlich betragen:

für die 1. Kugel: 2,7332,
„ „ 2. „ : 2,7282.

Es mögen also kleine Unterschiede des Materials hier vorhanden sein. Der Mittelwerth aus den angeführten Zahlen würde sein: $K = 1135 \times 10^{-10}$.

Diese Grösse K ist die Differenz der beiden Hauptmagnetisirungsconstanten. Bei den Versuchen von Rowland und Jacques ergab sich dieselbe für Kalkspath zu -24×10^{-10}, also nicht blos dem absoluten Betrage nach viel zu klein, sondern auch von anderem Vorzeichen. Letzteres rührt vielleicht von einer Verwechslung in der Bezeichnung der beiden Constanten her. Könnte man ausser dieser Annahme noch die weitere machen[1]), dass wenigstens das Verhältniss der beiden Zahlen das richtige ist, so könnte man dieses Verhältniss benutzen, um in Verbindung mit dem obigen Werthe der Differenz die absoluten Werthe der einzelnen Constanten zu berechnen. Es ist aber dabei zu bemerken, dass man auf diese Weise nicht die Grössen k_1 und k_2 in dem oben definirten Sinne erhält, sondern nur ihre Differenzen gegen die Magnetisirungsconstante der Luft; denn von diesen Differenzen hängt die anziehende oder abstossende Kraft im nicht homogenen Felde ab. Bezeichnet man die genannte Con-

1) Vgl. über diesen Punkt: G. Wiedemann, Lehre v. d. Electr. 3. p. 897. 1883; v. Ettingshausen, Wied. Ann. 18. p. 274. 1882; Stenger, Wied. Ann. 20. p. 305. 1883; Eaton, Wied. Ann. 15. p. 245. 1882.

stante der Luft mit $\mathfrak{k}$, so ist also nach Rowland und Jacques, unter den genannten Annahmen: $(k_2-\mathfrak{k})/(k_1-\mathfrak{k})=0{,}9405$, nach Hrn. Stenger's und meinen Bestimmungen: $(k_2-\mathfrak{k})-(k_1-\mathfrak{k})=1135\times10^{-10}$, woraus folgen würde:

in der Richtung der Axe $k_1-\mathfrak{k}=-19075\times10^{-10}$,
senkrecht dazu $k_2-\mathfrak{k}=-17940\times10^{-10}$.

Die eingangs erwähnten Versuche Tyndall's gestatten gleichfalls das Verhältniss dieser beiden Grössen zu berechnen. Das Maass für die abstossende Wirkung des Magnetpoles auf die Kalkspathkugel war einmal:

in axialer Lage 27,75, in äquatorialer Lage 25,5,

ein anderes mal entsprechend 55,0 und 49,5.

Daraus berechnet sich:

$$\frac{k_2-\mathfrak{k}}{k_1-\mathfrak{k}}=0{,}9187,\text{ resp. }0{,}8999,\text{ im Mittel }0{,}9093.$$

Diese Zahl ist etwas geringer, als die von Rowland und Jacques gefundene; dasselbe gilt in erhöhtem Maasse für die Messungen am Wismuth. Doch ist es fraglich, ob man daraus schliessen darf, dass nicht einmal die Verhältnisse der von Rowland und Jacques gegebenen Zahlen richtig sind, oder ob nicht gegen die Methode Tyndall's und die hier benutzte einfache Berechnung seiner Resultate einige Bedenken zu erheben seien.

Aus dem Werthe 0,9093 für das gesuchte Verhältniss würde folgen:

$$k_1-\mathfrak{k}=-12514\times10^{-10},\quad k_2-\mathfrak{k}=-11379\times10^{-10}.$$

Diese Zahlen mögen genügen, um wenigstens zu zeigen, von welcher Grössenordnung die fraglichen Constanten sind. Eine Neubestimmung des Verhältnisses wäre wünschenswerth; doch haben Versuche, die ich zu diesem Zwecke anstellte, noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

Ich bemerke noch, dass diese Zahlen, um sie mit denen vergleichbar zu machen, welche Hr. Quincke in seinen letzten Untersuchungen angegeben hat mit g, d. h. angenähert mit 1000 multiplicirt werden müssen.

Ich stelle die Resultate der Untersuchung noch einmal zusammen:

1) Eine inducirende Wirkung der schwingenden, magnetisirten Kugeln auf die Metallmassen der Pole ist nicht zu constatiren.

2) Für Kalkspath ist die Differenz der beiden Hauptmagnetisirungsconstanten bis zu einer Stärke des Feldes von 3000 C.-G.-S. so gut wie constant und beträgt im Mittel: 1135×10^{-10}.

3) Für Quarz nimmt die Differenz der beiden Hauptmagnetisirungsconstanten mit wachsender Stärke des Feldes ab; ihr Mittelwerth für Magnetisirungen zwischen 500 und 2800 C.-G.-S. beträgt: 62×10^{-10}.

4) Das Gesetz, dass das von der Magnetisirung herrührende Drehungsmoment proportional ist dem Quadrat des Sinus des Winkels zwischen der magnetischen und der Drehungsaxe der Kugel, ist durch alle bisherigen Beobachtungen bestätigt.

VIII. *Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Lorberg in Bezug auf dynamoelectrische Maschinen; von R. Clausius.*

In meinem Aufsatze „Zur Theorie der dynamoelectrischen Maschinen“[1]) habe ich nach der Behandlung der Hauptwirkungen, auf welchen die Leistung der Maschinen beruht, auch einige Nebenwirkungen besprochen, welche die Leistungsfähigkeit der Maschinen beeinträchtigen. Zu diesen Nebenwirkungen gehören die im rotirenden Eisenkerne inducirten electrischen Ströme.

Diese Inductionsströme entstehen theils durch die Einwirkung des festen Electromagnets, theils durch die Einwirkung des electrischen Stromes, welcher in der Umwickelung des Eisenkernes stattfindet. Bei der Beurtheilung der letzteren Einwirkung ist die Aufmerksamkeit auf zwei verschiedene Umstände zu richten, nämlich erstens auf die

1) R. Clausius, Wied. Ann. **20.** p. 353. 1883.

vorhandenen Bewegungen, und zweitens auf die Stromumkehrungen, welche in den an den Contactfedern vorbeigehenden Windungen eintreten. Bei der wegen der leichteren Ausführbarkeit üblich gewordenen Einrichtung, die Umwickelung mit dem Eisenkerne fest zu verbinden, sodass beide sich nur gemeinsam bewegen können, kann durch ihre Bewegung, bei welcher sie zu einander in relativer Ruhe bleiben, keine Induction veranlasst werden, und es bleibt daher nur die durch die Stromumkehrungen bedingte Inductionswirkung übrig.

In Bezug auf die letztere habe ich (p. 379) gesagt, man könne durch eine ähnliche Betrachtung, wie die, welche ich an einer vorangehenden Stelle meines Aufsatzes hinsichtlich eines anderen Gegenstandes angestellt hatte, nachweisen, „dass die in dem rotirenden Eisenkerne inducirten electromotorischen Kräfte in dem Falle, wo die Umwickelung an der Rotation theilnimmt, und zugleich in ihr jene Stromumkehrungen stattfinden, dieselben sein müssen, wie in dem Falle, wo die Umwickelung an der Rotation nicht theilnimmt, aber auch die Stromumkehrungen nicht stattfinden".

Hieraus folgt, dass die im ersteren Falle stattfindende Induction durch die im letzteren Falle stattfindende ersetzt werden kann. Da nun im letzteren Falle die von der durchströmten Umwickelung ausgehenden Kräfte gleichzeitig magnetisirend und inducirend auf den Eisenkern wirken, und da das Entsprechende sich auch von den vom festen Electromagnet ausgehenden Kräften sagen lässt, so bin ich mit Hülfe des obigen Satzes zu dem Ergebnisse gelangt, dass die Kräfte, welche inducirend auf den Eisenkern wirken, dieselben sind, wie diejenigen, welche magnetisirend auf ihn wirken. Dieses Ergebniss habe ich dann bei der betreffenden Rechnung in Anwendung gebracht.

Hr. Lorberg greift nun den obigen Satz an[1]) und sagt, derselbe sei, soviel er sehe, unrichtig.

Zur Begründung dieser Ansicht spricht er zunächst eine Vermuthung darüber aus, was für ein Schluss es sei, den ich

1) Lorberg, Wied. Ann. **30**. p. 389. 1887.

bei meiner Bemerkung über den Nachweis des Satzes im Sinne gehabt habe, und gegen den von ihm vermutheten Schluss ist dann sein Einwand gerichtet. Ich könnte selbst für den Fall, dass seine Vermuthung richtig wäre, gegen seinen Einwand erhebliche Ausstellungen machen; ich glaube aber, dass es nicht nöthig ist, darauf hier einzugehen, da jene Vermuthung nicht richtig ist, und dadurch die Meinungsdifferenz eine einfachere Erledigung findet.

Der Schluss, welchen ich im Sinne hatte, bezieht sich nicht, wie Hr. Lorberg vermuthet, auf die ponderomotorischen Kräfte, welche die in dem Eisenkerne durch Induction hervorgerufenen Ströme erleiden, sondern direct auf die inducirten electromotorischen Kräfte.

Ich denke mir, es sei die von der üblichen Constructionsweise abweichende Einrichtung getroffen, dass der Eisenkern in Ruhe bleibe, und nur die Umwickelung in Rotation begriffen sei. In diesem Falle finden relative Bewegungen der Windungen gegen den Eisenkern und zugleich auch beim Vorübergehen der Windungen an den Contactfedern Stromumkehrungen statt, und es fragt sich, was für electromotorische Kräfte durch beide Wirkungen zusammen im Eisenkern inducirt werden.

Wenn ein in der Nähe eines Leiters befindlicher geschlossener Strom sich bewegt und Aenderungen seiner Intensität (wozu auch Aenderungen der Stromrichtung gehören können) erleidet, aber zu Ende einer gewissen Zeit wieder dieselbe räumliche Lage und dieselbe Stromintensität hat, wie zu Anfang, so werden während dieses Vorganges in dem Leiter electromotorische Kräfte inducirt, die in solcher Weise wechseln, dass in jedem Punkte des Leiters die auf eine bestimmte Richtung bezügliche Componente der electromotorischen Kraft den Mittelwerth Null hat. Dieses lässt sich auf jede Abtheilung der rotirenden Umwickelung anwenden, indem sie während eines Umlaufes Lagenänderungen und Aenderungen der Stromrichtung erfährt, aber zum Schlusse des Umlaufes wieder dieselbe Lage und Stromrichtung hat, wie zu Anfang.

Wenn nur eine einzelne Abtheilung der Umwickelung

vorhanden wäre, so würde diese nacheinander verschiedene electromotorische Kräfte im Eisenkern induciren, wodurch Ströme entstehen würden, deren Richtung und Stärke sich fortwährend änderte. In Wirklichkeit sind aber so viele Abtheilungen vorhanden, dass sie die ganze Bahn, welche eine Abtheilung während eines Umlaufes durchläuft, erfüllen. Daraus folgt, dass die verschiedenen Phasen in Bezug auf räumliche Lage, Bewegungsrichtung und Stromrichtung, welche eine Abtheilung nacheinander durchmacht, in der Gesammtheit aller Abtheilungen gleichzeitig vertreten sind. Demgemäss werden jene ihrer Richtung nach verschiedenen und im Mittelwerthe sich aufhebenden electromotorischen Kräfte, welche beim Umlauf einer einzelnen Abtheilung nacheinander inducirt werden würden, in Wirklichkeit gleichzeitig inducirt, und da dieses bei jeder Stellung der rotirenden Umwickelung stattfindet, so ist der Zustand des Eisenkernes als ein stationärer zu betrachten.

Nur der Umstand, dass die Anzahl der Abtheilungen beschränkt ist, und daher jede Abtheilung eine endliche Grösse hat, bewirkt, dass der Zustand des Eisenkernes nicht vollständig stationär, sondern kleinen Schwankungen unterworfen ist, deren sehr kurze Dauer man erhält, wenn man die Umlaufszeit durch die Anzahl der Abtheilungen dividirt. Denkt man sich, dass die Anzahl der Abtheilungen vermehrt, und demgemäss die Grösse derselben vermindert würde, so würden dadurch die Schwankungen kürzer und schwächer werden, und bei sehr grosser Anzahl der Abtheilungen würde man die Schwankungen als ganz verschwindend ansehen können.

Sieht man daher von diesen kleinen, nur einen secundären Einfluss übenden Schwankungen ab, so muss man den Schluss ziehen, dass in jedem Punkte des Eisenkernes die auf eine bestimmte Richtung bezügliche Componente der von der rotirenden Umwickelung inducirten electromotorischen Kraft nicht nur den Mittelwerth Null hat, sondern fortwährend gleich Null ist.

Wenn hiernach in dem Falle, wo relative Bewegung und Stromumkehrungen gleichzeitig stattfinden, im ganzen

genommen keine electromotorischen Kräfte inducirt werden, so muss man annehmen, dass die durch die relative Bewegung allein und die durch die Stromumkehrungen allein inducirten electromotorischen Kräfte sich gegenseitig aufheben, was nur möglich ist, wenn sie einander gleich und entgegengesetzt sind. Wird dieses letztere zugegeben, so folgt daraus unmittelbar der von mir ausgesprochene Satz, denn auch in ihm werden die durch die Stromumkehrungen und die durch die relative Bewegung inducirten electromotorischen Kräfte untereinander verglichen, aber die in ihm angenommene relative Bewegung ist der hier vorausgesetzten entgegengesetzt, weil dort der Eisenkern und hier die Umwickelung als rotirend angenommen ist. Damit stimmt es überein, dass dort nicht von gleichen und entgegengesetzten electromotorischen Kräften die Rede ist, sondern gesagt wird, die durch die Stromumkehrungen inducirten electromotorischen Kräfte seien dieselben, wie die durch die relative Bewegung inducirten. Ich glaube somit, meinen Satz unbedingt aufrecht erhalten zu können.

Dasselbe gilt natürlich auch von der weiter aus dem Satze abgeleiteten und zur Rechnung benutzten Folgerung, dass die Kräfte, welche inducirend auf den Eisenkern der dynamoelectrischen Maschine wirken, dieselben sind wie die, welche magnetisirend auf ihn wirken.

Bonn, im März 1887.

IX. *Die Electricität als elastisches Fluidum; von A. Foeppl.*

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich den Nachweis geliefert, dass die Annahme, das electrische Fluidum sei in den Leitern elastisch compressibel, zu keinem Widerspruche mit denjenigen Erfahrungen führt, die eine Ansammlung des Fluidums auf einer dünnen Schicht an der Oberfläche eines

1) Foeppl, Wied. Ann. **29.** p. 591. 1886.

geladenen Leiters beweisen. Mir selbst kam dieses Resultat ziemlich unerwartet, und ich glaube, dass nur die scheinbare Unvereinbarkeit jener Hypothese mit den Lehren der Electrostatik die Physiker bisher davon abgehalten hat, zu prüfen, ob die Electricität als ein elastisches Fluidum aufzufassen sei. In der That sind seither, wenigstens so weit das Verhalten in den Leitern in Betracht kommt, immer nur die beiden extremen Fälle erörtert worden, dass die Electricität entweder absolut incompressibel oder absolut compressibel sei. Beide Annahmen führen aber auf schwer zu beseitigende Widersprüche, wenn man nicht mit Maxwell alle Ladungen ausschliesslich in die den Leiter umgebenden Isolatoren verlegt. Diese Maxwell'sche Annahme hat nun zwar bisher keine directe Widerlegung erfahren, — es sei denn, dass man eine solche in den bereits in meiner früheren Abhandlung als eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Dicke der electrischen Schicht aufgeführten Erscheinungen der kataphorischen Wirkungen des Stromes erblickt —, man kann ihr aber auch keine so überzeugende Kraft beimessen, dass es überflüssig wäre, zu untersuchen, ob nicht eine andere Erklärung möglich ist.

Hiernach glaube ich, dass die Prüfung der oben aufgeworfenen Frage nicht nur als zulässig, sondern, das Resultat falle nun aus, wie es wolle, als ein durchaus gebotener Schritt zur Erkenntniss des Wesens der Electricität aufzufassen sei. In dieser Abhandlung möchte ich mir erlauben, zur Lösung dieser Frage einige weitere Beiträge zu liefern. Man wird finden, dass dieselben sehr wohl geeignet sind, zu einem Fortschreiten nach dieser Richtung zu ermuthigen.

Reducirte Dicke der electrischen Schicht.

Für die Dicke δ der electrischen Schicht auf einem geladenen Leiter erhielt ich in meiner oben citirten Abhandlung den Werth:

$$\delta = \sqrt{\frac{c}{4\pi\varepsilon_0}} \log \frac{\Delta e_a}{\Delta s}, \tag{1}$$

worin c eine von dem Materiale des Leiters abhängige Constante von den Dimensionen eines Potentials, ε_0 die in 1 ccm

des Leiters enthaltene Menge an positivem Fluidum im neutralen Zustande, und $\Delta \varepsilon_a$ sowie $\Delta \varepsilon$ die räumlichen Dichten der „freien" Ladungen bedeuten, welche an der Oberfläche, resp. an der inneren Grenze der Schicht auftreten. Gl. (1) gibt zugleich die freie Ladung als eine Function des Abstandes von der Oberfläche.

Aus Gl. (1) ist leicht eine Formel für die freie Ladung abzuleiten, welche einem Oberflächenelemente des Leiters entspricht. Man erhält:

$$2) \qquad dM = df . \Delta \varepsilon_a \int_{\delta=0}^{\delta=\infty} e^{-\delta \sqrt{\frac{4\pi s_0}{c}}} . d\delta = df \Delta \varepsilon_a \cdot \sqrt{\frac{c}{4\pi s_0}} .$$

Hiernach ist die Ladung genau so gross, als wenn sie sich über eine Schicht von der Dicke δ' gleichmässig mit jener Dichte $\Delta \varepsilon_a$ vertheilte, welche thatsächlich an der Oberfläche auftritt, wenn:

$$(3) \qquad \delta' = \sqrt{\frac{c}{4\pi s_0}}$$

gesetzt wird. Den Werth δ' bezeichne ich als die reducirte Dicke der Schicht.

Die reducirte Dicke ist unabhängig von dem Ladungspotentiale und für jeden Leiter von constanter Grösse. Die experimentell erkennbare Dicke beträgt ein geringes Vielfaches der reducirten Dicke und ist, abgesehen von der Empfindlichkeit der Instrumente und Methoden, auch von der Grösse der Ladung abhängig. Ich werde nachher einen approximativen Werth für die reducirte Dicke δ' angeben, der wenigstens der Grössenordnung nach zutreffen muss, wenn die versuchte Erklärung richtig sein soll.

Stationärer Strom.

Von Budde[1]) ist auf die Unmöglichkeit hingewiesen worden, die Erscheinung des stationären Stromes befriedigend zu erklären, wenn man die Electricität entweder als absolut compressibel oder als absolut incompressibel annimmt. Hiernach bleibt in der That kaum etwas anderes übrig, als

1) Budde, Wied. Ann. 15. p. 558. 1882.

dass sie elastischer Natur sei. Dass diese Annahme alle Schwierigkeiten beseitigt, lässt sich leicht zeigen.

Hr. Budde geht davon aus, dass freie Ladungen auf der Oberfläche der von einem Strome durchzogenen Leiter durch die Erfahrung gegeben seien. Er untersucht, ob die electrischen Partikel, welche diese Ladung zusammensetzen, selbst in Bewegung seien oder in Ruhe verblieben. Die letztere Annahme würde erfordern, dass zwischen statischen Ladungen und Strömen besondere Kräfte auftreten, was gegen die bekannten Grundgesetze und alle bisherigen Erfahrungen streitet.

Wendet man ferner den Green'schen Lehrsatz auf ein Element eines Stromfadens an:

$$\int \Delta^2 \varphi \, dK = \int \frac{\partial \varphi}{\partial n} \, d\sigma$$

und beachtet, dass für die Seitenflächen $\partial\varphi/\partial n$ verschwindet, während nach dem Ohm'schen Gesetze auch die Beiträge der beiden Grundflächen des Stromfadenelementes zu dem Oberflächenintegrale sich gegen einander wegheben, so folgt $\Delta^2\varphi = 0$, d. h. die freie Ladung kann nur an der Oberfläche strömen, was aber mit Rücksicht auf die abgeleiteten Stellen wiederum zu einem Widerspruche führt.

Die soeben geschilderte Schlussfolgerung bleibt aber offenbar nicht mehr anwendbar, wenn man die Electricität elastisch voraussetzt. In diesem Falle werden die Kräfte $\partial\varphi/\partial n$ nicht zu Null, und die freien Ladungen strömen auch im Inneren des Leiters; sie confundiren sich dort mit dem strömenden neutralen Fluidum.

Dass diese Theorie in der That alle Schwierigkeiten hinwegräumt, ergibt sich aus der Betrachtung von Gl. (4) meiner früheren Abhandlung:

$$\varphi - \varphi_i = -c \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \tag{4}$$

worin φ_i das Potential in merklichem Abstande von der Oberfläche bedeutet. Differentiirt man dieselbe partiell nach z, d. h. nach der Stromrichtung, so erhält man:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial z} = -\frac{c}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = -\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial z}, \text{ woraus:}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial z}. \tag{5}$$

Darin bedeutet p die elastische Druckkraft, welche der Ladung $\Delta\varepsilon$ entspricht. Die Gl. (5) spricht aber aus, dass im ganzen Querschnitte des Drahtes auf jedes electrische Partikel dieselbe, in der Richtung der Strömung wirkende, treibende Kraft ausgeübt wird.

Electrische Doppelschicht.

Von v. Helmholtz[1]) wurden die electrischen Doppelschichten, welche bei der Berührung electromotorisch differenter Körper entstehen, zuerst näher beleuchtet. Durch diese Arbeit, welche ich bereits früher citirte, wurde ich unmittelbar zu dem Versuche angeregt, die electrostatischen Erscheinungen unter Zugrundelegung einer Elasticitätshypothese zu erklären.

Die Annahme des Hrn. v. Helmholtz, wonach die Substanzen der sich berührenden Leiter eine verschiedene Anziehung auf das electrische Fluidum ausüben, und dass hierdurch die Potentialdifferenz der Leiter zu Stande komme, lässt sich wohl kaum bestreiten. Sie gibt eine durchaus befriedigende und widerspruchsfreie Erklärung des ganzen Vorgangs. Dagegen halteich es für bedenklich, die in molecularen Entfernungen von den Berührungsstellen auftretenden Kräfte, welche das electrische Fluidum mehr nach dem einen der beiden Leiter, als nach dem anderen zu treiben suchen, als die einzigen Ursachen anzusehen, welche neben den Coulomb'schen Kräften die Bildung der Schicht bedingten. Diese Vorstellung involvirt nämlich die Voraussetzung, dass die Electricität in den Leitern absolut compressibel sei, was aber auf Grund bekannter electrodynamischer Betrachtungen als wenig wahrscheinlich zu bezeichnen ist.

Nimmt man die Electricität als elastisch an, so wird man in jedem der beiden Leiter zwei verschiedene Schichten zu unterscheiden haben. Die äussere, viel dünnere, reicht soweit als die Wirkungssphäre der oben erwähnten Molecularkräfte, die innere, voraussichtlich weit stärkere

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 351. 1879.

Schicht ist dem Einflusse dieser Molecularkräfte bereits entzogen. Wie die Dichte der freien Ladung in der ersten Schicht variirt, lässt sich nicht angeben, da über Vertheilung und Wirkung jener Scheidungskräfte nichts bekannt ist; in der inneren Schicht dagegen muss die Vertheilung der freien Ladung offenbar dem durch Gl. (1) ausgesprochenen Gesetze folgen.

Wie sich a posteriori ergibt, ist die reducirte Dicke der gewöhnlichen electrischen Schicht zwar als sehr gering anzusehen, jedenfalls aber als ganz erheblich viel grösser, als wir uns die Wirkungssphäre der Molecularkräfte denken müssen. Wenn aber jene äussere Schicht nur einen sehr geringen Bruchtheil der reducirten Dicke δ' ausmacht, so wird auch die Abweichung, welche in der äusseren Schicht von dem durch Gl. (1) ausgesprochenen Gesetze stattfindet, für die Gesammtmenge der freien Ladung, welche zu einem Oberflächenelemente df gehört, nur von ganz geringem Einflusse sein. Wir können also die für einfache electrische Schichten gefundene Gl. (2) mit geringem Fehler auch hier zur Anwendung bringen.

Setzt man aber in Gl. (2) den aus Gl. (4) folgenden Werth von $\Delta\varepsilon_a$ ein, so erhält man:

$$dM = df.\delta'\varepsilon_0 (e^{(\varphi_i - \varphi_a)/c} - 1), \tag{6}$$

wofür auch kürzer:

$$dM = df.\delta'\frac{\varepsilon_0}{c}(\varphi_i - \varphi_a) = df.\frac{1}{4\pi\delta_1}(\varphi_i - \varphi_a) \tag{6a}$$

gesetzt werden kann.

Die Gl. (6) in ihrer letzten Form gibt uns aber ein sehr einfaches Mittel an die Hand, die reducirte Dicke δ_1 der electrischen Schicht experimentell zu bestimmen. In der That sind alle übrigen in dieser Gleichung vorkommenden Grössen der Beobachtung direct zugänglich.

Bei dieser Gelegenheit genügt es offenbar vollständig, einen ganz rohen Näherungswerth von δ' zu erhalten. Mit einem genauen Werthe wäre vorläufig gar nichts anzufangen; vielmehr interessirt uns nur die Grössenordnung desselben.

In G. Wiedemann's „Electricität“[1]) findet man eine

1) G. Wiedemann, Electricität. 2. p. 239.

Zusammenstellung der Electricitätsmengen, welche von Electrisirmaschinen geliefert wurden. Für die mit Ramsden I bezeichnete Maschine ist die nutzbare Oberfläche pro Secunde zu 23600 qcm angegeben; die Electricitätsmenge war in Weber's magnetischem Maasse gleich 222.10^{-7}, was in mechanischem Maasse etwa 6660 absolute Einheiten pro Secunde ergibt. In Gl. (6_a) haben wir also für dM/df etwa 0,27 zu setzen, wobei auf die Electricitätsverluste durch die Luft u. s. w. keine Rücksicht genommen ist.

Die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ ist für den hier vorliegenden Fall zwar bisher nicht gemessen. Nachdem aber aus den mehrfach erwähnten Erscheinungen der electrischen Endosmose für Wasser, das mit Glas in Berührung ist, sich jene Differenz als ein geringes Vielfaches von 1 Daniell ergab, wird es für den hier in Rede stehenden Zweck vollständig ausreichen, in roher Annäherung $\varphi_i - \varphi_a$ gleich 1 Daniell zu setzen. Reducirt man auch dies auf mechanisches Maass und setzt in Gl. (6_a) ein, so ergibt sich:

$$\delta' = \text{rot. } 0{,}001 \text{ cm.}$$

Diese Zahl scheint in der That geeignet, die hier discutirte Hypothese zu einer ganz annehmbaren zu machen. Ihre Kleinheit erklärt vollständig, warum es bisher nicht gelang, die Dicke der Schicht experimentell nachzuweisen. Andererseits ist δ' doch noch gross genug, um dagegen, wie es oben geschah, moleculare Entfernungen mit Sicherheit vernachlässigen zu können.

Nebenbei ergibt sich hieraus noch:

$$c = \text{rot. } 10^{-5} \varepsilon_0.$$

Da unter allen Umständen, wie ich bereits früher zeigte, c gegen 1 Daniell ziemlich gross zu setzen ist, so folgt, dass man die Dichte des neutralen Fluidums im Leiter als sehr erheblich anzusehen hat.

Möglichkeit der experimentellen Prüfung.

Mit Hülfe der gewöhnlichen electrostatischen Methoden erscheint es kaum möglich, den für δ' gefundenen Werth einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Auch durch optische Versuche mit geladenen durchsichtigen Leitern wird

sich schwerlich eine Entscheidung hierüber herbeiführen lassen. Weit eher könnte dies durch Beobachtungen an stromführenden Leitern gelingen.

Wenn eine Platte von einem Strome durchzogen wird, so häufen sich an ihren Oberflächen Schichten von freier Ladung an, die, wie sich oben zeigte, an der Strömung selbst theilnehmen. Ist die Platte nicht sehr dünn, so überwiegen weitaus die Ströme des neutralen Fluidums im Inneren. Bei sehr dünnen Platten, wie sie von Hall zu seinen bekannten Versuchen verwendet wurden, bildet dagegen die Strömung der freien Ladung einen wesentlichen Theil des Gesammtstromes. Nun ist aber a priori durchaus nicht zu sagen, dass sich der Strom des neutralen Fluidums genau gleichartig verhalte mit jenem Oberflächenstrome.

Recht klar zeigt sich dies, wenn wir für den Augenblick das Weber'sche Gesetz als gültig annehmen. Bekanntlich erfordert das Weber'sche Gesetz, dass sich positive und negative Electricität in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Ertheilt man einem Leiterelemente eine Bewegung im Sinne der Stromrichtung, so hört die Gleichheit der entgegengesetzten Geschwindigkeiten der Electricitäten relativ zu einem zweiten, ruhenden Leiterelemente auf, und die Anwendung der Weber'schen Formel ergibt eine electromotorische Kraft, welche von dem bewegten Leiterelemente in dem ruhenden inducirt wird. Hierauf beruht bekanntlich die Erklärung der unipolaren Induction mittelst des Weber'schen Gesetzes.

Betrachten wir nun die Strömung in der Oberflächenschicht einer Platte. Ist dieselbe positiv geladen, so enthält ein Volumenelement mehr positives und weniger negatives Fluidum als in der Mitte. Da bei stationärer Strömung durch jeden Querschnitt gleiche Mengen von positivem und negativem Fluidum in entgegengesetzter Richtung hindurchgehen müssen, so folgt, dass in dem supponirten Falle die Geschwindigkeit des positiven Fluidums kleiner ist, als jene des negativen. Eine solche Platte müsste sich also so verhalten, als wenn sie in der Richtung des negativen Stromes bewegt würde.

Da sich gegen diese Schlussfolgerung kaum ein erheblicher Einwand vorbringen lassen wird, so ist damit in der That die Möglichkeit zu einer experimentellen Prüfung der Elasticitätstheorie der Electricität gegeben. Inwiefern in den nach Hall benannten Phänomenen bereits eine Bestätigung für die hier erörterte Hypothese zu erblicken ist, wage ich jetzt nicht, zu entscheiden. Für diese Ansicht würde jedenfalls der Umstand sprechen, dass die Hall'schen Erscheinungen nur in sehr dünnen Platten beobachtet werden, was sich kaum anders erklären lässt als durch eine Betrachtung der in der Oberflächenschicht auftretenden Vorgänge. — Jedenfalls würde es aber noch besonderer Versuche zur Entscheidung dieser Frage bedürfen.

Zur Begründung des Vorausgegangenen griff ich auf das Weber'sche Gesetz und die dualistische Hypothese zurück, während ich sonst überall nur von einem Fluidum sprach. Indessen lässt sich einerseits alles, was ich bisher vorbrachte, auch in der Terminologie der dualistischen Hypothese wiederholen, während andererseits das negative Fluidum in dem Weber'schen Gesetze kaum anders aufgefasst werden kann, als eine Fiction zur Erklärung der beobachteten Thatsachen, welche sich auch in irgend einer Weise durch Annahme eines „Auftriebes" ersetzen lässt.

Isolirte geladene Kugel.

Aus Gl. (6_a) ergibt sich hier die Gesammtladung:

$$M = r^2 \frac{\varphi_i - \varphi_a}{\delta'},$$

wofür aber andererseits auch $\varphi_i . r$ gesetzt werden kann, da die Capacität einer Kugel gleich dem Radius ist. Aus beiden folgt:

$$\varphi_i - \varphi_a = \frac{\delta'}{r} \varphi_i . \tag{7}$$

Der Potentialabfall bei einem isolirten Leiter vom Inneren bis zur Oberfläche ist hiernach sehr gering. Die Quantität der Ladung ist unbedeutend gegen die in einer Doppelschicht aufgespeicherte.

Ich berechne noch die elastische Compressionsarbeit A, welche aufgewendet werden muss, um die Kugel positiv zu laden. Die electrostatische Einheit des Gesammtfluidums nimmt den Raum $1/\varepsilon$ ccm ein. Die elastische Druckkraft ist $= c\Delta\varepsilon$, die Arbeit A_0, welche erforderlich ist, um die electrostatische Einheit von der Dichte ε_0 auf die Dichte ε zu bringen, ist hiernach:

$$A_0 = -c\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \Delta\varepsilon\, d\frac{1}{\varepsilon} = c\log\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - c\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon},$$

wofür, wenn $\Delta\varepsilon$ klein bleibt, im Vergleiche zu ε_0 gesetzt werden kann:

$$A_0 = c\cdot\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2. \tag{8}$$

Die ganze Compressionsarbeit wird also:

$$A = \iint \varepsilon\, df\, d\delta\, c\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2.$$

Führt man unter Berücksichtigung von Gl. (1) die Integrationen aus, so erhält man schliesslich:

$$A = \frac{\delta' M^2}{2r^2}. \tag{9}$$

Die Compressionsarbeit bildet also nur einen sehr geringen Bruchtheil der zur Ueberwindung der Coulomb'schen Kräfte aufzuwendenden Arbeit. Dieses Resultat beseitigt wiederum ein Bedenken, das man etwa gegen die hier zu untersuchende Hypothese hätte aufwerfen können.

Isolirtes Ellipsoid.

Die Oberfläche des geladenen Ellipsoides kann nach unserer Theorie keine Fläche gleichen Potentials sein. $\Delta\varepsilon_a$ ist, wie man weiss, an den Polen des verlängerten Rotationsellipsoides grösser als am Aequator. Hiernach muss $\varphi_i - \varphi_a$ an den Polen grösser, oder φ_a kleiner sein als an den übrigen Stellen. Es besteht also an der Oberfläche ein Potentialgefälle nach den Polen zu, das mit der Vermehrung des elastischen Druckes zusammen das Gleichgewicht bedingt.

Indessen ergibt sich schon aus Gl. (7), dass es sich hier-

bei nur um ganz unmerkliche Potentialdifferenzen handeln kann, sodass nur eine sehr geringe Aenderung gegenüber der nach der gewöhnlichen Theorie gefundenen Vertheilung der Ladung eintreten kann.

Kinetische Energie der strömenden Electricität.

Die lebendige Kraft des strömenden positiven Fluidums dL wird für das Volumenelement dK, wenn u die Geschwindigkeit der Strömung und γ die Masse der electrostatischen Einheit bezeichnet, ausgedrückt durch:

$$dL = dK \frac{\varepsilon_0 \gamma u^2}{2}. \tag{10}$$

Hinsichtlich der Constanten γ beziehe ich mich auf die in meiner früheren Abhandlung entwickelte Gleichung:

$$c = w^2 \gamma, \tag{11}$$

worin w die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electrischen Störung bedeutet. Die Ableitung derselben beruhte auf der Anschauung, dass die Ausbildung der Welle wesentlich nur durch die elastischen Kräfte bedingt sei. Wenn sich hiergegen auch geltend machen lässt, dass auch die Coulomb'schen Kräfte, sowie der Leitungswiderstand bei einer strengen Behandlung mit in Rechnung gezogen werden müssten, so ist doch der Einfluss dieser Ursachen im Vergleiche zu den grossen Druckkräften, welche durch die hier discutirte Hypothese festgestellt werden, nur gering anzuschlagen. Für die Ableitung eines Schätzungswerthes wird man von Gl. (11) jedenfalls Gebrauch machen dürfen.

Beachtet man ferner, dass in mechanischem Maasse das Potentialgefälle $d\varphi/dx = u \varepsilon_0 \varrho$ gesetzt werden kann, wenn ϱ der specifische Widerstand ist, so folgt:

$$dL = dK \cdot \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 \cdot \frac{c}{2 w^2 \varrho^2 \varepsilon_0}. \tag{12}$$

Geht man auf magnetisches Maass über und berücksichtigt die oben gefundene Relation $c = \text{rot.}\, 10^{-5}\, \varepsilon_0$, so erhält man:

$$dL = dK . 56 . 10^{-13} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2, \tag{13}$$

wobei der specifische Widerstand des Kupfers in C.-G.-S.-Einheiten gleich 2000 und $w = 2.10^{10}$ gesetzt ist.

Auch dieses Resultat stimmt vollständig mit der Erfahrung überein, wonach die kinetische Energie des electrischen Stromes so gering ist, dass sie sich bisher durch die feinsten Methoden nicht nachweisen liess.

Uebersicht über die Constanten des electrischen Stromes.

Zur Construction des electrischen Stromes in dem hier erörterten Sinne bedarf man, wie sich ergab, die numerischen Werthe mehrerer fundamentaler Constanten, die in den bisherigen Theorien nur theilweise und gelegentlich berührt wurden. Eine Prüfung dieser Theorie wird mit der Discussion der wahrscheinlichen Werthe jener Constanten zu beginnen haben.

Um die electrischen Vorgänge in einem Drahte, der von einem Strome von gegebener Intensität durchflossen wird, im Einklange mit der vorausgegangenen Erklärung genau zahlenmässig beschreiben zu können, wird man die folgenden vier charakteristischen Werthe ermitteln müssen:

1) die der gegebenen Stromintensität entsprechende Geschwindigkeit u;

2) die räumliche Dichte des neutralen Fluidums in der betreffenden Substanz ε_0;

3) den electrischen Elasticitätscoëfficienten c;

4) die Masse γ der electrostatischen Einheit.

Zwischen diesen vier unbekannten Grössen lassen sich vorläufig drei Gleichungen feststellen. Zunächst ist das Produkt $u\varepsilon_0$ als gegeben anzusehen, da man weiss, wie viel electrostatische Einheiten bei einem gegebenen Strome durch jeden Querschnitt fliessen. Dann hat man zwischen c und γ die Gl. (11); ausserdem für das Verhältniss c/ε_0 den oben ermittelten Näherungswerth. Es würde also zur vollständigen Lösung des Problemes nur noch einer Relation zwischen jenen Werthen bedürfen.

Die Auffindung einer solchen erscheint aber gar nicht aussichtslos. Fürs erste möchte ich auf folgende Ueberlegung hinweisen. Den electrischen Leitungswiderstand hat man

schon lange mit einem Reibungswiderstande verglichen. Wenn aber die Substanz des Leiters eine verzögernde Kraft auf das strömende Fluidum ausübt, so muss nach dem Principe der Action und Reaction andererseits das Fluidum den Leiter in der Stromrichtung fortzuführen suchen. Aus einem bekannten Versuche von Ampère ergibt sich aber, dass eine den Leiter in longitudinalem Sinne angreifende Kraft nur von sehr geringer Grösse sein kann. Der Werth dieser Kraft würde durch $J\varepsilon_0\varrho l$ im mechanischen Maassysteme auszudrücken sein, wenn l die Länge des betrachteten Leiterstückes angibt. Es würde sich damit eine obere Grenze für ε_0 ergeben. Eine untere Grenze ergibt sich aber durch die Erfahrung, dass ein Leiter sehr hohe negative Ladungen anzunehmen vermag. Maxwell[1]) schätzt auf Grund dieser Ueberlegung die electrische Dichte ε_0 auf mindestens 60000 statische Einheiten pro Cubikcentimeter. Viel grösser würde man auf Grund des Ampère'schen Versuches ε_0 kaum annehmen dürfen. Wollte man aufs Geradewohl $\varepsilon_0 = 10^5$ setzen, so würde $c = 1$, $\gamma = 25 . 10^{-22}$ und die Geschwindigkeit u für eine Stromdichte von 1 Amp. pro Quadratcentimeter gleich $3 . 10^4$ cm anzunehmen sein. Diese Zahlen sollen indessen nur eine ungefähre Vorstellung von einem Werthsysteme geben, das mit den bisherigen Erfahrungen in Einklang zu bringen wäre.

Bis hierher hat sich kein triftiger Grund gegen die Hypothese von der elastischen Construction des electrischen Fluidums ergeben, während vieles für dieselbe sprach. Ob dieselbe auch weiterhin aufrecht zu erhalten sein wird, das wird sich, wie mir scheint, in erster Linie aus der Beobachtung von Hall-Platten entscheiden lassen.

Leipzig, im Februar 1887.

1) Maxwell-Weinstein, 1. p. 42. 1883.

X. *Ueber die Abwesenheit einer polaren Differenz beim Funkenpotential; von K. Wesendonck.*

In meiner Abhandlung, Wied. Ann. **30.** p. 1—51. 1887, ist nicht durch specielle Versuche festgestellt worden, ob auch bei Abständen zwischen einer Spitze und einer Platte, welche klein genug sind, um Funkenentladungen sowohl bei negativ, wie positiv electrisirter Spitze zu ermöglichen, das Electrometer (Taf. I, Fig. 7) oder ein ähnliches Instrument keinerlei polare Potentialunterschiede gibt. Bei dem Interesse, welches die sogenannten Ventilwirkungen vielfach erregen, schien mir ein specielles Eingehen auf die genannte Frage wünschenswerth. Ich benutzte hierzu eine kleinere Influenzmaschine als die, welche zu meinen früheren Versuchen gedient hatte, leitete die eine Electrode derselben zur Erde ab, verband dagegen die andere mit der grossen, schon früher benutzten Leydener Flasche, deren äussere Belegung abgeleitet wurde. Die Hülse h des Funkenmikrometers (Fig. 6) diente zur Aufnahme eines vorn zugespitzten Messingstabes, der durch einen dicken Draht mit der inneren Belegung der Leydener Flasche verbunden wurde, während man den in g eingeklemmten Electrophordeckel zur Erde ableitete. Das modificirte Quadrantelectrometer (Fig. 7), welches wesentlich zur Angabe stärkerer Spannungen bestimmt war, erwies sich als zu den vorliegen Untersuchungen nicht geeignet. Daher benutzte ich ein von Péclet construirtes Goldblattelectrometer, welches unter Anwendung eines von Gaugain angegebenen Kunstgriffes sehr gute Resultate ergab. Hierzu wurde ein Electrophordeckel an isolirenden Seitenschnüren in passender Höhe über der vergoldeten mit den Goldblättchen in Verbindung stehenden Glastafel des Electrometers[1]) aufgehängt und durch einen dicken Draht mit dem zugespitzten Messingstab verbunden. Die Goldblättchen divergiren alsdann nur infolge von Influenz, und lässt sich diese dann so reguliren, dass der Ausschlag eine passende Grösse annimmt. Die Goldblättchen befinden sich bei dem benutzten Instrumente innerhalb eines würfelförmigen Glas-

1) Das Electrometer ist beschrieben Ann. de chim. et de phys. (3) **2.** p. 100. 1841.

kastens, ausserhalb dessen der metallene, zum Ablesen des Divergenzwinkels dienende Quadrant angebracht ist. Auf der entgegengesetzten Seite, ebenfalls ausserhalb des Glaswürfels steht eine mit einer kleinen Oeffnung versehene Metallscheibe, durch welche hindurchblickend man die Goldblättchen gleichsam auf den Quadrant projicirt sieht. Dreht man nun die Maschine mit der Hand langsam an, sodass die Goldblättchen möglichst wenig stossweise auseinander gehen, und je die dem Potential des zugespitzten Messingstabes entsprechende Ruhelage einnehmen können, so beobachtet man die Funkenbildung stets ceteris paribus bei einem und demselben Divergenzwinkel, mag nun der Messingstab positiv oder negativ geladen sein. Um keinerlei Verstellungen zu bewirken, wurde der Ladungswechsel dadurch bewirkt, dass man durch angenäherte Leydener Flaschen die Electrisirung der Belege der Influenzmaschine nach Belieben veränderte. Aus den Lichterscheinungen kann man ja mit Sicherheit erkennen, ob und wann die Electroden der Maschine ihre Ladung vertauscht haben. Es ergeben sich demnach auch für kurze Funken zwischen einer Spitze und einer Platte keinerlei polare Potentialdifferenzen, solange die Funken nicht von Büschel- oder Glimmentladungen begleitet sind. Bilden sich die Funken innerhalb solcher, so sind die Bedingungen verändert, gleichzeitige Büschelentladungen scheinen das Auftreten von Funken sehr zu erleichtern, wie schon aus einer p. 35 meiner Abhandlung gemachten Bemerkung hervorgeht. Dasselbe beobachtet man, wenn man der Entladung einer Verstärkungsflasche zwei Wege mit gleichen Funkenstrecken darbietet, und zwar so, dass bei der einen Unterbrechungsstelle der Entladungsstrom von einer Spitze zu einer Kugel, bei der zweiten von einer Kugel zu einer Spitze übergehen muss. Beobachtet man hierbei an einer der Spitzen einen Büschel, so geht auch hier der Funke über, während ohne Büschel der Funke mindestens ebenso leicht an der anderen Spitze übergeht. Diese Umstände dürften wohl von einiger Bedeutung für die Erklärung der Ventilwirkungen bei Funken sein.

Berlin, den 15. Februar 1887.

XI. *Notiz über den Brechungsquotienten des Eises; von G. Meyer.*

Ueber den Brechungsquotienten des Eises existiren bis jetzt noch keine Messungen, welche diese Grösse für eine bestimmte Wellenlänge angeben. So hat Reusch[1]) Messungen gemacht an einem Eisprisma, dessen Kante der optischen Axe parallel ist, und homogenes Licht erzielt durch Vorsetzen verschieden gefärbter Gläser vor den Spalt des Spectralapparates. Galle hat aus Beobachtungen an Nebensonnen auffallend hohe Werthe erhalten, wenngleich seine Farbenangaben präcise sind. Bravais[2]) und Korsakoff[3]) geben die Farben immer nur genähert an, so z. B. Mitte des Roth u. s. w. Der Brechungsquotient des ausserordentlichen Strahles ist nur von Reusch gemessen. In den kalten Tagen des Januar habe ich eine Messung des Brechungsquotienten mit Hülfe des Totalreflectometers von Kohlrausch versucht. Das Eispräparat verschaffte ich mir, indem ich auf einen geschwärzten Kork einen Tropfen Wasser brachte und diesen dann mit einem mikroskopischen Deckgläschen bedeckte. Das Ganze wurde auf den Balkon gebracht, und nach einigen Stunden war das Wasser gefroren. Eben dorthin wurde auch das justirte Totalreflectometer sammt dem Schwefelkohlenstoff gestellt. Den Brechungsquotienten dieses letzteren hatte ich mit Hülfe eines Hohlprismas ermittelt, wie folgt:

	t	n
Na	20,3	1,62750
Li	19,5	1,61722
Tl	19,4	1,63919

Für die in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen wurde der Brechungsquotient berechnet unter der Voraussetzung, dass auch unterhalb 0° der Temperaturcoëfficient derselbe bleibt, wie oberhalb 0°. Die Beobachtungen wurden

1) Reusch, Pogg. Ann. **121.** p. 573. 1864.
2) Bravais, Ann. de chim. et de phys. (3) **21.** p. 361. 1847.
3) Korsakoff, Pogg. Ann. **122.** p. 164. 1864.

in der Weise angestellt, dass nach Sonnenuntergang im Zimmer unmittelbar vor dem Fenster eine mit Li, Na oder Tl gefärbte Flamme brannte, und auf dem Balkon das Totalreflectometer ganz wie gewöhnlich gebraucht wurde. In dem Instrument war ausser den beiden Grenzen, welche von der Totalreflexion am Eise herrührten, auch noch die durch das Deckglas bedingte Grenze sichtbar und konnte zu Controlmessungen benutzt werden.

Na			Li			Tl			Deckglas
t	o	e	t	o	e	t	o	e	Na
−8,0	1,3090	1,3133	−8,5	1,2972	1,3053	−3,8	1,3107	1,3163	1,5210
−5,3	1,3083	1,3133	−8,0	1,2970	1,3037				1,5210
			−1,4	1,2977	1,3043				1,5213

Eine Quelle von Ungenauigkeit war die durch Bestrahlung des Brenners stets wachsende Temperatur des Schwefelkohlenstoffs. Ueberhaupt sind diese Werthe nur als vorläufige anzusehen, da eine Fortführung der Beobachtungen mit besseren Mitteln die Witterung verbot.

Phys. Lab. der Technischen Hochschule Hannover, im Februar 1887.

XII. *Zur Dispersion des Steinsalzes; von E. Ketteler.*

(Hierzu Taf. II Fig. 14.)

Hr. Langley hat seine schönen Versuche über das Spectrum der strahlenden Wärme in jüngster Zeit[1]) auch auf das Steinsalz ausgedehnt, also auf diejenige Substanz, welche bekanntlich für die diathermanste gilt. Da mir diese Messungen in doppelter Hinsicht sehr bemerkenswerthe Folgerungen in Aussicht stellten, so habe ich die gewonnenen Zahlenwerthe nach der kürzlich von mir[2]) besprochenen Dispersionsformel berechnet.

1) Langley, Ann. de chim. et de phys. (6) **9.** p. 433. Dec. 1886.
2) Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 299. 1887.

In der folgenden Tabelle findet man in der zweiten Columne die von Langley gemessenen Wellenlängen λ, deren Fehlergrenzen in Einheiten der dritten Decimale in Klammern beigefügt sind; die dritte Columne enthält die zugehörigen Brechungsindices n nebst den in Einheiten der vierten Decimale angegebenen Fehlern. Während die früheren Messungen an Flintglas schon bei der Wellenlänge 2,3μ abschlossen, konnte das Steinsalzspectrum noch bis zum mehr als doppelten Werthe 5,3 verfolgt werden.

Dispersion des Steinsalzes.

Spectrallinie	λ	n beobachtet	n ber. nach I	δ_I	n ber. nach II	δ_{II}
	5,301μ (±65)	1,5186 (±2)	1,51835	+25	1,51847	+13
	4,712 (±43)	1,5201 (±2)	1,52007	+ 8	1,52000	+10
	4,123 (±29)	1,5215 (±1)	1,56162	−12	1,52146	+ 4
	3,534 (±19)	1,5227 (±2)	1,52302	−32	1,52283	−13
	2,945 (±13)	1,5243 (±0)	1,52431	− 1	1,52414	+16
	2,356 (± 9)	1,5254 (±1)	1,52559	−19	1,52547	− 7
	1,767 (± 5)	1,5272 (±1)	1,52712	+ 8	1,52706	+14
	1,178 (± 2)	1,5301 (±1)	1,53007	+ 8	1,53006	+ 4
A	0,75940	1,53670	1,53666	+ 4	1,53667	+ 3
C	0,65630	1,54051	1,54048	+ 3	1,54049	+ 2
D_2	0,58961	1,54414	1,54413	+ 1	1,54415	− 2
D_1	0,58901	1,54418	1,54417	+ 1	1,54419	− 2
b	0,51838	1,54975	1,54979	− 4	1,54981	− 6
F	0,48614	1,55323	1,55327	− 4	1,55329	− 6
H_1	0,39687	1,56833	1,56830	+ 3	1,56832	+ 1

Hr. Langley hat diese Zahlen in ähnlicher Weise, wie ich früher bezüglich der Refractions- (und Extinctions-)Curven des Cyanins[1]) gethan, graphisch in grösserem Maassstabe derart verzeichnet, dass er die Wellenlängen zu Abscissen, die Indices zu Ordinaten machte. Die so erhaltene, gegen die Abscissenaxe convexe Curve (Taf. II Fig. 14) fällt zunächst im sichtbaren Spectrum steil ab, während ihre Krümmung bis gegen *A* hin fortwährend zunimmt. Für noch grössere Wellen-

1) Ketteler, Theor. Optik, gegr. auf d. Bessel-Sellmeier'sche Princip. Braunschweig 1885. p. 575. Diese Curven (vgl. Taf. II daselbst) zeigen in gerade umgekehrter Richtung, wie bei Hrn. Langley, eine starke Krümmung für die grösseren und eine fast geradlinige Form für die kleineren Wellenlängen.

längen streckt sie sich wieder und bildet allmählich eine genähert gerade Linie, welche bis zur Beobachtungsgrenze mit der Abscissenaxe einen kleinen Winkel bildet.

1. Berechnet man die vorstehenden Beobachtungen nach der vierconstantigen Näherungsformel:

$$(I) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

so ergeben sich für die Constanten derselben folgende Werthe:

$$k = 0{,}000\,858\,0,$$

$$a^2 = 2{,}32883, \qquad D = 1{,}1410, \qquad \lambda_m^2 = 0{,}01621.$$

Die mit Hülfe derselben berechneten Indices sind in Columne 4 zusammengestellt, und die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung gibt die mit δ_I überschriebene nächstfolgende Columne. Derselben entsprechend ist die Uebereinstimmung in Anbetracht der von Langley angegebenen Fehlergrössen wohl überall befriedigend zu nennen.

Ich möchte indes die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf den für k erhaltenen, ungewöhnlich kleinen Werth lenken. Stellen wir in der That die früher für andere Substanzen berechneten Coëfficienten k zusammen, so ergibt sich folgende Reihe:

	Coëfficienten k		Durchgängigkeit f. str. W.
Wasser	0,012 8		Wasser
Kalkspath (Ord. Str.)	0,011 3	(0,0206)	Quarz
Quarz (Ord. Str.)	0,011 1		Spiegelglas
Flintglas	0,009 08		Kalkspath
Schwefelkohlenstoff	0,005 51		
Flussspath	0,004 88		Flussspath
Steinsalz	0,000 858		Steinsalz.

Wie man sieht, stimmt die Reihenfolge dieser Substanzen fast völlig mit der rechts stehenden, Melloni entnommenen Reihenfolge überein, welche dieselben in Beziehung auf ihre Durchgängigkeit für strahlende Wärme charakterisirt. Dabei ist freilich zu beachten, dass die Coëfficienten k nur erst für Quarz, Flintglas und Steinsalz genau bestimmt sind, und dass ich von den beiden für Kalkspath erhaltenen, ziemlich verschiedenen Werthen den dem Wärmespectrum besser entsprechenden kleineren Werth herangezogen habe, während

andererseits Quarz, Spiegelglas und Kalkspath nahezu gleich diatherman sind.

So wünschenswerth hierüber nun auch weitere Versuche Langley's sein mögen, so ist doch wohl an der Identität der beiden vorstehenden Folgen nicht mehr zu zweifeln.[1])

2. Wenn oben erwähnt wurde, dass der ultrarothe Theil der Refractionscurve des Steinsalz innerhalb der Beobachtungsgrenzen nur wenig gekrümmt sei, und wenn die Differenzencolumne δ_I zeigt, dass hier die fast geradlinige berechnete Curve die beobachtete in zwei Punkten schneidet, so mag die kleine Abweichung beider durch Beobachtungsfehler erklärt werden können. Indes glaubt Hr. Langley selbst daran festhalten zu sollen, dass die beobachtete Curve gegen die Abscissenaxe merklich convex verlaufe. Da nun auch die Theorie eine sei es positive oder negative Krümmung verlangt, so habe ich zunächst in empirischer Weise versucht, der Ansicht Langley's Rechnung zu tragen. Zu dem Ende wurde die vorstehende Formel (I) durch Zuziehung eines neuen Gliedes auf die Form gebracht:

$$(II) \qquad n^2 = h\lambda^4 - k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Man ermittelte für die fünf hierin vorkommenden Constanten die Werthe:

$$k = 0{,}000\,962\,2\,, \qquad h = 0{,}000\,004\,07\,,$$
$$a^2 = 2{,}32874\,, \qquad D = 1{,}1410\,, \qquad \lambda_m^2 = 0{,}01621\,,$$

und benutzte diese letzteren zur Berechnung der Indices. Die so gewonnenen Zahlen bilden die sechste Columne der obigen Tabelle und ihre Differenzen δ_{II} gegen die beobachteten die letzte, siebente. Unleugbar sind die jetzigen Abweichungen nach Grösse, wie nach Vorzeichen noch etwas befriedigender als die früheren δ_I.

Nach Gl. (II) würde die Refractionscurve ungefähr für eine Wellenlänge 15,4μ die durch $n = a = 1{,}52602$ bestimmte Horizontallinie schneiden. Beachtet man indes im Anschluss

1) Analog bestimmt anscheinend die Grösse von λ_m^2 die ungefähre Reihenfolge der Durchgängigkeit für Ultraviolet. Vgl. die Tab. I—VI in Wied. Ann. **30.** p. 303—316. 1887.

an die theoretischen Ausdrücke, dass für alle λ, die wesentlich kleiner sind als λ', die Reihenentwickelung zutrifft:

$$-\frac{M}{\lambda'^2-\lambda^2+g^2\frac{\lambda^2}{\lambda'^2-\lambda^2}} = -\alpha-\mathfrak{k}\lambda^2+\mathfrak{h}\lambda^4+\cdots,$$

so bilden offenbar die Näherungsformeln (I) und (II) specielle Formen des allgemeineren Ausdruckes:

$$\text{(III)}\quad n^2-n_\infty^2 = -\sum\frac{M'(\lambda_m'^2-\lambda^2)}{(\lambda_m'^2-\lambda^2)^2+g'^2\lambda^2}+\sum\frac{M''(\lambda^2-\lambda_m''^2)}{(\lambda^2-\lambda_m''^2)^2+g''^2\lambda^2},$$

in welchem n_∞ der Grenzbrechungsindex ist für $\lambda=\infty$, und sich etwa die Attribute M', λ_m', g' auf ultrarothe, M'', λ_m'', g'' auf ultraviolette Absorptionen beziehen mögen.

Vorstehende Erwägungen dürften meines Erachtens zu dem wichtigen Schlusse berechtigen, dass das Glied $-k\lambda^2$ der Dispersionsformeln auf Absorption der strahlenden Wärme zurückzuführen ist, und dass alle Dispersionstheorien, welche das nicht vermögen, nicht haltbar sind.

Bonn, im Februar 1887.

XIII. *Bemerkungen zu Hrn. W. Wernicke's Beobachtungen über die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes; von W. Voigt.*

Für die Erklärung der von Jamin entdeckten elliptischen Polarisation bei der Reflexion lineär polarisirten Lichtes an der Oberfläche durchsichtiger Medien sind zwei Wege der Modification der Fresnel-Neumann'schen Formeln eingeschlagen worden. Der eine verändert die Grenzbedingungen selbst, der andere setzt an Stelle der Annahme eines plötzlichen Wechsels im Verhalten des Aethers in der Grenze die eines allmählichen Ueberganges oder einer Grenzschicht.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, in mechanisch unanfechtbarer Weise Grenzbedingungen abzuleiten, welche die Ja-

min'schen Phänomene ergeben; es ist demnach natürlich, dass diejenigen, welche den gesicherten Boden mechanischer Principien nicht verlassen wollen, ausdrücklich oder stillschweigend dem letzteren Erklärungsversuch den Vorzug geben.

Allerdings liegt darin das vorläufige Verzichtleisten auf eine völlig befriedigende Darstellung der Phänomene durch die Theorie. Denn da über die Constitution jener Uebergangsschicht nichts bekannt ist, müssen nothwendig alle von ihrer Annahme ausgehenden theoretischen Untersuchungen in gewissem Umfange willkürliche Grundlagen besitzen, und können ihre Resultate fast nur nach Seite der Qualität, nicht der Quantität in Betracht kommen.

Nach der von mir an anderer Stelle entwickelten Vorstellung[1]) besteht die Oberflächenschicht aus zwei Theilen: einer natürlichen, welche dadurch bedingt ist, dass die ponderabeln Molecüle an der Oberfläche in anderer Anordnung sich im Gleichgewicht befinden, als im Inneren, und einer künstlichen, welche herrührt von der Art der Behandlung der spiegelnden Oberfläche, also besonders vom Polirmittel.

Hr. Wernicke hat es unternommen[2]), die letztere nachzuweisen und zu beseitigen, er gibt aber die erstere, wenigstens bei festen Körpern, nicht zu.[3]) Ich kann hierzu einen zwingenden Grund nicht anerkennen. Dass die Oberflächenmolecüle nur von einer Seite her, die inneren von allen Seiten her angezogen werden, ist doch klar, und die festen Körper stehen hinsichtlich ihrer Compressibilität und dergleichen den Flüssigkeiten nicht so fern, dass man annehmen könnte, dieselbe Ursache ergebe bei letzteren zwar eine merkliche Wirkung, aber bei den ersteren nicht.

---

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 121. 1884.

2) W. Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887.

3) Bei flüssigen Körpern ist der eigenthümliche Zusammenhang, der zwischen der capillaren Oberflächenspannung und dem optischen Verhalten besteht, längst bemerkt (Lundquist, Pogg. Ann. **152.** p. 200. 1874), und spricht kräftig für die ganz allgemeine Wirkung der natürlichen Oberflächenschicht.

Ich bin daher zunächst noch nicht davon überzeugt, dass, wenn die künstliche Oberflächenschicht entfernt ist, überhaupt keinerlei Oberflächenschicht mehr bleibt.

Hr. Wernicke verfährt zu dem angegebenen Zwecke so, dass er nach einer ihm eigenthümlichen Methode[1]) der Behandlung mit Gelatine die spiegelnde Fläche derartig reinigt, dass die wiederholte Anwendung keinen Einfluss mehr zeigt. Es gelingt ihm durch dieses Verfahren, einen Haupteinfallswinkel zu erreichen, der von dem Brewster'schen Polarisationswinkel nicht mehr merklich abweicht. Hr. Wernicke sieht hierin den Beweis dafür, dass nunmehr jede Oberflächenschicht beseitigt ist, und da gleichzeitig noch eine merkliche elliptische Polarisation übrig geblieben ist, so zieht er die Folgerung, dass die Oberflächenschicht nicht die Ursache derselben sein kann.

So schlagend zunächst dieser Nachweis erscheint, so kann ich ihm nicht beipflichten, da er die Hypothese benutzt, dass der Brewster'sche Polarisationswinkel nur eintreten kann, wenn keine Oberflächenschicht vorhanden ist. Diese Hypothese ist aber nach meiner Ansicht unzulässig.

Um hierfür den Beweis zu liefern, muss die Einwirkung einer Oberflächenschicht theoretisch untersucht werden. Hierbei kommt aber die obige Schwierigkeit in Betracht, dass wir die Constitution dieser Schicht nicht kennen. Machen wir also die vereinfachende Annahme, dass es für die Rechnung erlaubt sei, statt der variabeln eine mittlere constante Dichte in derselben einzuführen, so müssen wir zugeben, dass die so erhaltenen Formeln keine strenge Theorie der Erscheinung bieten und nur zeigen, was nach unserer Grundhypothese möglich ist.

Sei also eine homogene Schicht von der Dicke l angenommen, und eine ebene Welle von der Amplitude E auf dieselbe einfallend, dann ist die Amplitude R und die Beschleunigung ϑ der reflectirten Welle für die Componente parallel und senkrecht zur Einfallsebene in gleicher Weise gegeben durch:

1) W. Wernicke, l. c. p. 463.

$$(1)\qquad \begin{cases} R\cos\vartheta = E\dfrac{(1+r'^2)r-(1+r^2)r'\cos 2h}{1+r^2r'^2-2rr'\cos 2h}, \\ R\sin\vartheta = E\dfrac{(1-r^2)r'\sin 2h}{1+r^2r'^2-2rr'\cos 2h}. \end{cases}$$

Hierin sind r und r' die Schwächungen der Amplitude bei der äusseren Reflexion an der ersten und zweiten Grenzfläche der Schicht; h ist gleich $2\pi l\cos\varphi_1/\lambda_1$, wo φ_1 den Brechungswinkel und λ_1 die Wellenlänge in der Schicht bezeichnet.

Ist die Dicke der Schicht l so klein, dass man $2h$ neben 1 als eine Grösse erster Ordnung ansehen kann, so werden die Formeln (1) bis auf zweiter Ordnung exclusive:

$$(2)\qquad R\cos\vartheta = \frac{r-r'}{1-rr'}, \qquad R\sin\vartheta = \frac{2hr'(1-r^2)}{(1-rr')^2}.$$

Hieraus folgt, dass bis auf gleiche Ordnung ist:

$$R_sR_p\cos(\vartheta_s-\vartheta_p) = \frac{(r_s-r_s')(r_p-r_p')}{(1-r_sr_s')(1-r_pr_p')}.$$

Der Haupteinfallswinkel findet statt, wenn die gegenseitige Verzögerung $\vartheta_s-\vartheta_p$ gleich $\frac{1}{2}\pi$ ist, d. h. für $r_s=r_s'$ oder $r_p=r_p'$. Nach den Neumann'schen Werthen für r und r' ist hier nur möglich:

$$r_s = r_s',$$

und dies gibt wegen der bekannten Formeln:

$$r_s = \frac{\alpha\gamma-\alpha_1\gamma_1}{\alpha\gamma+\alpha_1\gamma_1}, \qquad r_s' = \frac{\alpha'\gamma'-\alpha_1\gamma_1}{\alpha'\gamma'+\alpha_1\gamma_1}$$

die Bedingung:

$$(3)\qquad \alpha\gamma = \alpha'\gamma'.$$

Dies ist aber die Brewster'sche Definition des Polarisationswinkels der dritten Substanz gegen die erste.

Es gilt also der Satz:

Ist die Dicke l der angenommenen homogenen Oberflächenschicht so gering, dass $2\pi l\cos\varphi_1/\lambda_1$ neben 1 als eine Grösse erster Ordnung anzusehen ist, so ist der Haupteinfallswinkel bis auf zweite Ordnung genau durch die Brewster'sche Definition gegeben. Für diesen Haupteinfallswinkel wird bis zur gleichen Annäherung:

$$\frac{R_s}{R_p} = \frac{2hr_s}{r_p - r_p'} \cdot \frac{1 - r_p r_p'}{1 - r_s^2}, \tag{4}$$

d. h. die Ellipticität bleibt von erster Ordnung und verschwindet nicht zugleich mit dem Zusammenfallen von Haupteinfalls- und Polarisationswinkel.

Diese Entwickelung zeigt also die Möglichkeit, dass eine merkliche Oberflächenschicht und daher eine merkliche elliptische Polarisation noch vorhanden ist, obwohl die Beobachtung die Uebereinstimmung von Haupteinfalls- und Polarisationswinkel ergibt, und hiermit ist meines Erachtens die Beweiskraft der Wernicke'schen Versuche hinfällig geworden.

Eine strenge Theorie seiner Beobachtungen können natürlich obige Formeln nicht sein; speciell wäre es nach den vorausgeschickten Bemerkungen völlig unzulässig, aus ihnen schliessen zu wollen, in welcher Weise bei allmählicher Beseitigung der künstlichen Oberflächenschicht die Ellipticität sich ändern müsste. Denn wie gesagt ist für die Berechnung vorausgesetzt eine Schicht von mittlerer, constanter Dichte, und es ist gar nicht abzusehen, in welcher Weise diese mittlere Dichte sich ändert, wenn man die vorhandenen Reste des Polirmittels allmählich beseitigt. Deshalb kann man auch die beobachtete Aenderung der Ellipticität bei Anwendung des Wernicke'schen Gelatineverfahrens weder für, noch gegen die Erklärung der elliptischen Polarisation durch eine Oberflächenschicht benutzen.

Ich fasse schliesslich meine Folgerungen noch einmal kurz zusammen.

I. Es ist kein Grund vorhanden, bei festen Körpern das Vorhandensein einer natürlichen (quasi capillaren) Oberflächenschicht neben der künstlichen (vom Polirmittel und dergleichen herrührenden) abzulehnen, wenn man dasselbe für flüssige Körper zugibt.

II. Ist bei Flüssigkeiten ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Oberfläche (Capillarspannung) und der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes constatirt, so ist ein solches für feste Körper ebenfalls wahrscheinlich.

III. Hrn. Wernicke's neues Verfahren befreit unzweifelhaft die reflectirenden Flächen vollständiger vom Polirmittel als bisher möglich, es ist aber nicht nachgewiesen, dass nach seiner Anwendung überhaupt keine Oberflächenschicht mehr vorhanden ist.

IV. Hrn. Wernicke's neueste Beobachtungen gestatten die Erklärung durch die Hypothese einer Oberflächenschicht, soweit jene überhaupt der theoretischen Verfolgung fähig ist, sind also nicht gegen dieselbe zu verwerthen.

Göttingen, im März 1887.

XIV. *Ueber die Abnahme der Compressibilität von Chlorammoniumlösung mit steigender Temperatur; von F. Braun.*

1. Für die Prüfung von Beziehungen, welche ich auf theoretischem Wege abgeleitet hatte[1]), erschien es mir wünschenswerth, die Compressibilität von Salmiaklösungen, welche sich in der Nähe des Sättigungspunktes befinden, zu kennen. Früher hatte ich diese Constante für eine bei 1° C. gesättigte Lösung bestimmt[2]); die Jahreszeit, zu welcher ich auf die Frage zurückkam, gestattete nicht wohl, bei dieser Temperatur die Versuche fortzusetzen, sodass ich einige Messungen bei etwa 15° machte. Dieselben gaben für gleich concentrirte Lösungen eine kleinere Compressibilität, als ich bei 1° gefunden hatte. Die Beobachtungen schienen mir aber, da sie zwei ganz getrennten Versuchsreihen angehörten, nicht mit derjenigen Sicherheit aufeinander beziehbar, welche nöthig ist, eine verhältnissmässig so kleine Differenz zweifellos zu constatiren, das Verhalten aber doch interessant genug, es näher zu prüfen. Ich habe daher im Laufe dieses Winters einige weiteren Messungen angestellt, welche ich hier mittheile.

1) F. Braun, Sitzungsber. d. Münch. Acad. 1886. p. 196 u. 215.
2) F. Braun, l. c. p. 209 u. Wied. Ann. 30. p. 266. 1887.

2. Für die Beobachtungen wurde das Oersted'sche Piëzometer benutzt. Zur Druckmessung diente eine mit Luft gefüllte, oben zugeschmolzene Glasröhre, welche mit dem unteren offenen Ende in Quecksilber tauchte. Etwa am oberen Neuntel ihrer Länge war sie zu einer Capillaren verengt. Das Quecksilber wurde bis zu einer an derselben angeschmolzenen Marke heraufgepresst. — Als Gefäss für die Flüssigkeit diente ein Dilatometer mit eingeschliffener Capillarröhre (Inhalt des Dilatometers 30,63 ccm; 1 mm der Röhre gleich 0,000 101 8 bis 0,000 104 6 ccm, je nach der Stelle des calibrirten Rohres). Die Flüssigkeit war mit Quecksilber abgesperrt. Mit zunehmendem Drucke stieg der Quecksilberfaden. Demnach ergibt sich die Drucksteigerung Π im Dilatometer aus der Gleichung:

$$\Pi = \left(b + H \cdot \frac{S}{s} - h_0\right) \frac{V}{v} + (h_1 - h_0) - l.$$

In ihr bedeutet:

b den Barometerstand;

H die Höhe der das Piëzometer füllenden Flüssigkeit (gewöhnlich also Wasser), gerechnet vom Niveau des Wassers im Trichter des Piëzometers bis zu dem äusseren Niveau des Quecksilbermanometers vor dem Versuche;

s das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit;

S „ „ „ des Quecksilbers;

h_0 die anfängliche Erhebung des Quecksilbers im Manometerrohr über das äussere Niveau;

$h_1 - h_0$ die Höhe, um welche das Quecksilber im Manometer durch den Druck gehoben wird;

l die Verschiebung der Quecksilberkuppe im Dilatometer, vertical nach oben;

$V + v$ das Volumen des Gases vor der Compression;

v „ „ „ „ nach „ „ .

H braucht nur auf Centimeter genau bekannt zu sein, die anderen Längen waren bis auf Millimeter gemessen.

Die Lösungen wurden im Dilatometer mit eingesetztem Rohr gut ausgekocht; die Röhre tauchte in gleiche Lösung. Nach vollständiger Füllung blieb das Dilatometer vor dem Versuche noch einige Tage stehen, damit auch die letzten,

etwa übersehenen Gasbläschen sich wieder auflösen konnten. — Wegen des sehr erheblichen Fehlers, den diese herbeiführen können, indem sie den Compressionscoëfficienten zu gross erscheinen lassen, verwendete ich ziemlich starke Drucke. Der Fehler durch einen etwaigen Gehalt an ungelöster Luft wird dann geringer.

3. Die Versuche bei 0° wurden in einem ungeheizten Raume von sehr constanter Temperatur angestellt. Das Piëzometer stand in einem grossen Glascylinder voll Wasser, welches fortwährend gerührt wurde. Nur der Kopf desselben sah heraus. — Die Messungen bei höherer Temperatur geschahen in einem geheizten Zimmer; das Piëzometer war gleichfalls mit Wasser umgeben, dessen Temperatur der des Zimmers möglichst gleich war. — Die Druckerhöhungen waren etwa 7 Atmosphären, die Verschiebungen des Quecksilberfadens im Dilatometer etwa 70 mm. — Der Druck wurde langsam, ungefähr im Laufe einer Minute gesteigert, eine Minute constant erhalten, dann wieder langsam aufgehoben und so immer eine grosse Anzahl Ablesungen kurz hintereinander gemacht.

Beobachtungen ergaben die scheinbare Compressibilität bei 0° zu 0,000 033 47, bei 17,8° zu 0,000 032 25, also eine Abnahme für 18° um rund 3 Proc. Directe Messungsfehler, welche dieses Resultat erklären könnten, waren ausgeschlossen. Es wäre aber denkbar, dass das Resultat, wenigstens zum grössten Theil, herrührte von den thermischen Volumenänderungen, welche die Compression begleiten. In der That würden die beobachteten Differenzen des Compressionscoëfficienten für die gleiche Druckänderung von 7 Atmosphären nur rund 2 mm Unterschied in dem Stande des Quecksilberfadens im Dilatometer herbeiführen, wenn man einmal bei 0°, dann bei 18° beobachtete. Rechnet man aber für eine 20-procentige Salmiaklösung die adiabatische Temperaturänderung aus, so ergibt sich dieselbe für 1 Atmosphäre zu + 0,002° (die specifische Wärme der Lösung ist dabei =0,8 angenommen, entsprechend dem Satze, den ich bei gelegentlichen Versuchen auch für concentrirte Salzlösungen sehr nahe bestätigt fand, dass man die Wärme, welche eine

Lösung aufnimmt, gleich der vom Wasser derselben allein aufgenommenen setzen kann) Für 7 Atmosphären gäbe das +0,014°, und dieser Temperaturänderung würde im benutzten Dilatometer eine Verschiebung des Quecksilberfadens um 1,08 mm entsprechen. Dieser dem angewandten Drucke, d. h. der beobachteten Flüssigkeitscompression stets proportionale Fehler würde zwar den absoluten Werth des Compressionscoëfficienten beeinflussen, für die Differenz zweier Werthe, die bei verschiedenen Temperaturen ermittelt sind, voraussichtlich aber ohne viel Belang sein, wenn nicht das umgebende Wasser unterhalb 4° sich bei der Compression abkühlte, oberhalb dieser Temperatur sich aber erwärmte. Dieser Umstand würde thatsächlich, falls er sich geltend macht, die Compressibilität in niederer Temperatur zu gross erscheinen lassen.

Die Temperatur für eine zum vollständigen Ausgleich nöthige Zeit in einer garantirten Weise bis auf 0,001° räumlich und zeitlich constant zu halten, würde wohl schwer, jedenfalls sehr umständlich sein. Um aber wenigstens des qualitativen Resultates ganz sicher zu sein, habe ich das Piëzometer mit Salmiaklösung der gleichen Concentration, wie die im Dilatometer enthaltene, gefüllt.

Die Resultate sind:

Scheinbare Compressibilität.

(Druckeinheit 1 Atm.; Spec. Gew. = 1,0652; Procentgehalt nahe = 22.)

Temp.	Umgebende Flüssigkeit		Druckänderung
	Wasser	NH_4Cl-Lösung	
0,6°	0,000 033 47	. . . . .	7,152 Atm.
1,0	. . . . .	0,000 033 80	6,366 „
17,8	0,000 032 25	. . . . .	7,53 „
22,1	. . . . .	0,000 032 40	6,91 „

Die Compressibilität des Dilatometers fand ich in früheren Versuchen $= 2{,}0 \cdot 10^{-6}$; die eines nahezu gleichen aus demselben Glase $= 2{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Es ergibt sich also mit Bestimmtheit eine Abnahme der Compressibilität von ca. 3 Proc., wenn die Temperatur von 1° auf 18° erhöht wird. — Die Versuche zeigen ausserdem, dass die umgebende Flüssigkeit durch ihren Wärmeaustausch überraschend wenig Einfluss hat.

Ich theile bei dieser Gelegenheit noch meine früheren Bestimmungen, welche den Einfluss des Procentgehaltes erläutern, mit.

Scheinbare Compressibilität.

(Wasser als umgebende Flüssigkeit.)

Temp.	Spec. Gewicht	Procentgeh.		Druckänderung
15°	1,060 bei 15°	20,3	0,000 033 3	5,43 Atm.
„	1,071 „ „	24,3	0,000 030 0	„ „
„	1,0766 „ „	26,3	0,000 028 7	„ „

Tübingen, 8. April 1887.

Soeben im Begriffe, den Aufsatz wegzuschicken, kommt mir das 5. Heft von Wied. Ann. zu mit einer sehr ausführlichen Arbeit von Hrn. M. Schumann über die Compressibilität wässeriger Chloridlösungen, welche das gleiche Resultat enthält. Ich glaube aber, dass eine unabhängige Bestätigung desselben nicht ohne Interesse ist, um so mehr, als die absoluten Werthe, welche Hr. Schumann für die Salmiaklösungen gibt, grösser sind, als die von mir gefundenen, während der Sinn des Temperatureinflusses sich als der gleiche erweist. Ich halte daher diese Notiz nicht zurück.

XV. *Ueber die Bezeichnung der absoluten Maasssysteme; von A. Oberbeck.*

In dem vor kurzem erschienenen ersten Bande der neunten Auflage der Müller'schen Physik werden bei Besprechung der absoluten Messungen zwei Maasssysteme: das „absolute“ und das „irdische“ oder „praktische“ unterschieden.[1]) Bei dem Ansehen, in welchem das genannte Lehrbuch in weiten Kreisen steht, ist es nicht unwahrscheinlich, dass diese Bezeichnungen mit der Zeit in allgemeinen Gebrauch kommen werden. Da ich dies im Interesse einer rationellen Bezeichnungsweise in der Physik nicht für erwünscht halte, so möchte ich hierdurch die Aufmerksamkeit der Herren Fachgenossen auf diese, wie ich glaube, nicht ganz gleichgültige Frage lenken.

Wie dringend man auch wünschen mag, dass das

1) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, bearbeitet von L. Pfaundler, 1. p. 92—93. 1886.

Gauss'sche System baldmöglichst allgemeine Anwendung finde, vorläufig ist das andere System in der Technik und im Elementarunterricht noch so ausschliesslich im Gebrauch, dass dasselbe jedenfalls eine zweckmässige Benennung verdient. Als solche kann ich weder den von H. Herwig[1]) gebrauchten, nichtssagenden Ausdruck „conventionell", noch die von Pfaundler vorgeschlagenen Bezeichnungen „irdisch" oder „praktisch" ansehen. Man muss den letzten beiden Ausdrücken eine von dem gewöhnlichen Sprachgebrauch wesentlich abweichende Bedeutung beilegen, wenn sie zur Bezeichnung des betreffenden Maasssystems dienen sollen. Dies kann aber bei allen denen, welche sich nicht eingehender mit Physik beschäftigen, zu recht bedenklichen Missverständnissen führen.

Bei dieser Sachlage möchte ich mir erlauben, die folgene Bezeichnungsweise vorzuschlagen.

Hält man zunächst an dem Gegensatz relativer und absoluter Messungen fest, so wird nach absolutem Maass stets dann gemessen, wenn alle physikalischen Grössen auf eine möglichst kleine Zahl von Grundeinheiten zurückgeführt werden. Da die Auswahl der letzteren noch frei steht, so gibt es nicht ein, sondern mehrere absolute Maasssysteme. Beschränken wir uns auf die gebräuchlichen, so wird ausser Länge und Zeit entweder nach dem Vorgange von Gauss[2]) die Masse als dritte Grundeinheit genommen und der üblichen Gewichtseinheit gleichgesetzt; oder es wird die Krafteinheit, identisch mit der Gewichtseinheit, als dritte Grundeinheit betrachtet. Hiernach liegt es nahe, diese beiden Systeme als:

Masse-Gewicht-System und als Kraft-Gewicht-System zu unterscheiden.

Vielleicht werden von anderer Seite noch zweckmässigere Bezeichnungen in Vorschlag gebracht, denen ich gern zustimmen werde, wenn sie den principiellen Unterschied der absoluten Systeme zum Ausdruck bringen.

Greifswald, im März 1887.

1) H. Herwig, Physikalische Begriffe u. absolute Maasse, p. 18. 1880.

2) Wie aus einer Bemerkung von F. Kohlrausch hervorgeht (Praktische Physik, p. 305, 1884), hat Gauss anfänglich das zweite absolute System benutzt und ist erst später zu dem ersten übergegangen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. *Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten und ihre Beziehungen zur Molecularphysik; von A. Oberbeck.*

Vorgetragen in der Section für Physik der 59. Naturforscherversammlung am 20. September 1886.)

(Hierzu Taf. III Fig. 1—8.)

1.

Während in neuerer Zeit erfolgreiche Versuche vorliegen, die Dimensionen der Molecüle zu schätzen, Versuche, welche sich hauptsächlich an die neuere Gastheorie anschliessen[1]), wissen wir über die in kleinen Entfernungen wirkenden Kräfte, die Molecularkräfte, ausserordentlich wenig, trotzdem dieselben eine so wichtige Rolle bei den meisten physikalischen und chemischen Vorgängen spielen.

Ueber die Grenze, bis zu welcher die Molecularkräfte überhaupt noch wirken, ist hauptsächlich eine Untersuchung von G. Quincke[2]) anzuführen. In derselben wird die Adhäsion von Flüssigkeiten an Glasplatten gemessen, welche mit dünnen, keilförmigen Schichten anderer Substanzen überzogen worden waren. Von einer gewissen Dicke der letzteren an wird die Wirkung auf die Flüssigkeit constant, d. h. die Grenze der Glaswirkung ist überschritten, und die Zwischenschicht verhält sich ebenso, als ob sie unendlich dick wäre. Die von Quincke gefundenen Grenzwerthe liegen in der Nähe von 0,00005 mm.

Ganz unbekannt ist dagegen das Gesetz, nach welchem die Molecularkräfte innerhalb der Grenzen ihrer Wirkungssphäre von der Entfernung abhängen.

1) Vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. p. 223—237.
2) G. Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.

Man wird über die angeregten Fragen überall da Aufschluss zu erwarten haben, wo es sich um messbare Wirkungen sehr kleiner Quantitäten von Materie, besonders um die Wirkungen sehr dünner Schichten handelt. Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die electromotorischen Kräfte von Metallplatten in einer Flüssigkeit, welche bekanntlich durch dünne Oberflächenschichten sehr stark beeinflusst werden.

Nachdem zuerst F. Kohlrausch[1]) darauf hingewiesen hat, dass ausserordentlich kleine Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff auf Platinplatten genügen, um dieselben so stark zu polarisiren, dass sie eine electromotorische Kraft von einem Daniell zeigen, habe ich[2]) weitere Zahlenwerthe für eine ganze Reihe von Metallen geliefert und gezeigt, dass das Platin in dieser Beziehung durch andere Metalle, besonders durch Aluminium und Nickel noch weit übertroffen wird. So ergab sich, dass dieselben durch $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ mg Wasserstoff und $22{,}4 \cdot 10^{-8}$ mg Sauerstoff auch dann noch stark polarisirt werden, wenn die Gasschichten über Flächen von mehreren Quadratcentimetern — bei Nickel bis zu 20 qcm — ausgebreitet sind. Man könnte hieraus die Dicken der in Betracht kommenden Gasschichten berechnen, und werde ich hierauf später zurückkommen.

Jedenfalls schien es lohnend, die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft eines Metalles auch noch von anderen, über die Oberfläche desselben gebreiteten, dünnen Schichten zu untersuchen.

2.

Werden z. B. zwei gut gereinigte Platinplatten in einer Flüssigkeit einander gegenüber gestellt, welche zunächst keine oder nur eine geringe Potentialdifferenz zeigen, und wird dann die eine Platte electrolytisch mit einem anderen Metall überzogen, so zeigt die Combination dieselbe electromotorische Kraft: Metall | Flüssigkeit | Platin, welche man durch eine dickere Platte des anderen Metalles an Stelle der belegten

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1872.
2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 139. 1884.

Platinplatte finden würde. Da man die electrolytisch niedergeschlagene Metallmenge durch Veränderung der Stromstärke und der Zersetzungszeit reguliren und aus diesen Factoren berechnen kann, so ist man in der Lage, entsprechende Versuche mit dickeren und dünneren Schichten anzustellen. Ich stellte mir nun die Frage: In welcher Abhängigkeit steht die electromotorische Kraft von der Dicke der Metallschicht? Da zu erwarten ist, dass dieselbe von der Dicke unabhängig wird, wenn letztere eine gewisse Grenze übersteigt, unterhalb derselben aber mit abnehmender Dicke schnell abnimmt, so ist die Ermittelung dieses Grenzwerthes von besonderem Interesse. Denn da wir die Potentialdifferenzen bei der Berührung Metall-Flüssigkeit der Wirkung von Molecularkräften zuschreiben, so würde damit ein Maass für die Wirkungsweite derselben sich ergeben.[1])

Ich verhehlte mir nicht, dass ich bei der Ausführung der vorgesetzten Untersuchung auf mancherlei Schwierigkeiten stossen würde, und dass nicht alle Metallniederschläge zu derartigen Versuchen geeignet sein dürften.

Zunächst war zu befürchten, dass bei kleinen Niederschlagsmengen nur einzelne Theile der Platinplatte electrolytisch bedeckt, andere dagegen frei sein könnten. Diese Vertheilung des Niederschlages würde leicht zu erkennen sein. Zunächst dürfte man nicht mehr die volle electromotorische Kraft: Metall | Flüssigkeit | Platin beobachten; vielmehr müsste dieselbe einen kleineren Werth haben. Ferner könnte ein solcher Zustand der Platinplatte nicht andauern. Es müssten sich Ströme von belegten zu unbelegten Punkten der Platte bilden, welche eine weitere Zersetzung der Flüssigkeit und eine Ausgleichung der ungleich dicken Schichten bewirken würden. Wenn daher eine solche ungleichmässige Belegung der Platinplatte auch für das Auge nicht mehr erkennbar wäre, — die benutzten Niederschläge lagen übrigens sämmtlich an der Grenze, zum Theil unter der Grenze der Sichtbarkeit —, so müsste sich dieselbe aus dem electrischen Verhalten derselben ergeben.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337—344. 1879; Gesammelte Abhandlungen. p. 855—861.

Wenn auch im ganzen nur schwache Ströme für die Electrolyse angewandt wurden, so war es doch möglich, dass gleichzeitig mit dem Metall Wasserstoff abgeschieden wurde, sodass die hierdurch entstehende Polarisation die zu beobachtende electromotorische Kraft wesentlich verändern könnte. In der That zeigte sich, dass bei manchen Salzlösungen nur Wasserstoff und gar kein Metall oder doch erhebliche Wasserstoffmengen neben dem Metall abgeschieden wurden. So gaben z. B. Zinnchloridlösungen nur Wasserstoff und kein Metall. Nickelsulfatlösungen gaben zwar Nickelniederschläge, jedenfalls aber mit erheblicher Wasserstoffpolarisation, welche leicht daran erkennbar war, dass die electromotorische Kraft: Ni | Fl | Pt unmittelbar nach der Electrolyse etwa doppelt so gross war, als bei Benutzung einer Nickelplatte, und dann anfänglich schneller, später langsamer abnahm.

Die Abscheidung von Wasserstoff an Stelle des Metalles wird, wie bekannt, durch freie Säure begünstigt. Es mussten also möglichst neutrale oder alkalisch reagirende Lösungen benutzt werden.

Schliesslich gelang es mir indess, einige Lösungen aufzufinden, welche sich für die anzustellenden Versuche gut eigneten. Es waren dies besonders neutrale Zink- und Cadmiumsulfatlösungen. Bei denselben war aus der länger andauernden, fast vollständigen Constanz der electromotorischen Kraft zu schliessen, dass die Wasserstoffpolarisation entweder nicht vorhanden war oder doch nur einen unbedeutenden Einfluss ausübte. Bei Kupferniederschlägen ist wahrscheinlich die Wasserstoffabscheidung nicht vollständig vermieden. Doch liessen sich auch diese noch für die Zwecke dieser Untersuchung verwenden.

Zur genaueren Berechnung der oben charakterisirten Grenzwerthe musste ein etwas anderes Verfahren benutzt werden, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte. Man erhält zwar bei stärkeren Niederschlägen ein Element: Metall | Flüssigkeit Platin, dessen electromotorische Kraft derjenigen gleich ist, welche beim Eintauchen einer Platte des entsprechenden Metalles sich ergibt. Auch bleibt die electromotorische Kraft längere Zeit nahezu constant. Geht man aber

zu immer geringeren Niederschlägen über, so kommt man an einen Punkt, wo unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse die electromotorische Kraft so schnell abnimmt, dass man dieselbe nicht mehr mit Sicherheit beobachten kann.

Dies kann nur davon herrühren, dass der dünne Metallüberzug sich freiwillig wieder auflöst, sodass der Ueberzug der Platinplatte bald zum grössten Theil wieder verschwindet. Dass dies wirklich der Fall ist, davon habe ich mich mehrfach auch bei stärkeren Niederschlägen überzeugt, welche nach Beendigung der Electrolyse längere Zeit in der Flüssigkeit sich selbst überlassen wurden. Dieselben waren dann vollständig verschwunden. Niederschläge, welche dem Grenzwerth ziemlich nahe, aber doch noch grösser waren, als derselbe, zeigten folgendes eigenthümliche Verhalten. Zuerst blieb die electromotorische Kraft einige Zeit fast vollständig constant. Dann erfolgte ein schneller und bedeutender Abfall derselben bis zu einem kleinen Bruchtheil des ursprünglichen Werthes; schliesslich wurde die Abnahme wieder langsam. Bald stellte sich heraus, dass die Zeit von der Beendigung der Electrolyse bis zum Beginn des Abfalles hauptsächlich von der ursprünglichen Menge des Niederschlages abhing. Hieraus ergab sich die Möglichkeit, den gesuchten Grenzwerth durch Combination mehrerer Beobachtungsreihen zu berechnen, bei welchen die Niederschläge über demselben lagen.

Die oben beschriebene Auflösung der niedergeschlagenen Schicht bedingt eine Abnahme der Dicke derselben. Solange als letztere oberhalb des Grenzwerthes liegt, bleibt die electromotorische Kraft constant. Ist derselbe erreicht, so tritt eine Abnahme ein, welche wahrscheinlich der Mitwirkung der Molecularkräfte des Platins zuzuschreiben ist. Es kam nun darauf an, eine Beziehung zwischen der ursprünglichen Niederschlagsmenge und der Zeit bis zum Beginn des Abfalles zu ermitteln. Hierzu dienen die folgenden Betrachtungen.

3.

Bei Beendigung der Electrolyse mag auf der Platinplatte die Metallmenge a ausgeschieden sein. Dieselbe nimmt von

diesem Zeitpunkt an ab und soll nach Verlauf der Zeit t mit x bezeichnet werden. Dann ist:

$$x = a \cdot f(t).$$

Bei dem Beginn des schnellen Abfalles der electromotorischen Kraft sei dieselbe auf den Werth ξ herabgesunken. Die entsprechende Zeit sei ϑ. Dann ist:

$$\xi = a f(\vartheta).$$

Waren mehrere Versuche mit verschiedenen Anfangsmengen a_1, a_2 etc. angestellt und die entsprechenden Zeiten ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 etc. beobachtet worden, so ist:

$$\xi = a_1 f(\vartheta_1) = a_2 f(\vartheta_2) = \cdots$$

Es kam nun darauf an, die Function f zu ermitteln.

Nachdem ich anfänglich eine Exponentialfunction von der Form $e^{-\varkappa t}$ benutzt hatte, um die Abnahme darzustellen, — eine Function, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass eine chemische Auflösung und eine darauf folgende Diffusion der gelösten Substanz erfolgt —, fand ich später, dass die Grössen a und die entsprechenden Zeiten ϑ innerhalb gewisser Grenzen der einfachen Beziehung:

$$a = A + B\vartheta$$

genügten.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass A der gesuchte Grenzwerth selbst ist, d. h. diejenige Menge des niedergeschlagenen Metalles angibt, bei welcher unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse der Abfall der electromotorischen Kraft beginnt. Hiernach ist:

$$f(\vartheta) = \frac{\text{Const.}}{A + B\vartheta}, \quad \text{und allgemein:} \quad x = \frac{\text{Const. } a}{A + Bt}.$$

Da aber für $t = 0$, $x = 0$ sein sollte, so ist:

$$x = \frac{A \cdot a}{A + Bt}.$$

Zur Bestimmung der beiden Constanten A und B genügen zwei Versuchsreihen, bei welchen a_1 und a_2, sowie ϑ_1 und ϑ_2 ermittelt werden. Gewöhnlich wurden indess drei oder vier Versuchsreihen angestellt und die beiden Grössen aus denselben nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

4.

Bevor ich zur Mittheilung der erhaltenen Resultate übergehe, schicke ich noch einige Bemerkungen über die Versuchsanordnung voraus.

Die Salzlösung befand sich in einem rechteckigen, länglichen Kasten, welcher aus Spiegelglasplatten zusammengesetzt war. In denselben tauchen drei Platinplatten, welche nahezu dem Querschnitt des Kastens gleich sind. Zwei derselben befanden sich an den beiden Enden, die dritte in der Mitte des Kastens. Auf dieser wurden die Niederschläge erzeugt. Zu dem Zweck waren zwei Platten des Metalles der Salzlösung zu beiden Seiten der mittleren Platte angebracht, welche als Anoden dienten. Sie befanden sich von derselben in einer Entfernung von 5 bis 6 cm. Durch diese Anordnung sollte bewirkt werden, dass der Niederschlag auf der mittleren Platte an allen Stellen gleiche Dicke erhält. Vollständig gelingt dies allerdings trotzdem nicht. Wird bei dieser Anordnung eine Bleiacetatlösung so zersetzt, dass auf der Platinplatte der Niederschlag von Bleisuperoxyd sich ablagert, so erkennt man aus der Bildung der Oberflächenfarben, dass derselbe an den Rändern stets etwas stärker ist, als in der Mitte. Der grössere Theil der Platte ist aber gleichmässig gefärbt.

Die beiden an den Enden des Kastens befindlichen Platten blieben von der Electrolyse unberührt. Mit diesen wurde die mittlere, mit Metall belegte Platte in Bezug auf ihre electromotorische Kraft verglichen.

Der die Electrolyse bewirkende Strom wurde von zwei Daniell'schen Elementen geliefert. In den Stromkreis desselben war ein Widerstandskasten und ein Ampèremeter von Edelmann eingeschaltet, welches so eingerichtet ist, dass man tausendstel, hundertel oder zehntel Ampère ablesen kann, je nachdem man die an dem Instrument angebrachten Zweigwiderstände benutzt.

Durch eine Wippe konnte die mittlere Platinplatte zuerst in den Zersetzungskreis und dann in den Compensationskreis versetzt werden.

Zur Compensation dienten zwei Daniell'sche Elemente.

Neben denselben war stets ein Widerstand von 3000 S.-E. eingeschaltet. Der zu verändernde Zweigwiderstand bestand aus einem Widerstandskasten. Der Zweig, welcher das zu untersuchende Element und das Galvanometer enthält, hatte einen Widerstand von mehr als 10000 S.-E., welchen die beiden Galvanometerrollen mit 18000 Windungen feinen Kupferdrahtes lieferten. Durch Benutzung so grosser Widerstände wird das Entstehen stärkerer Ströme in diesem Zweige verhindert. Die Compensation gelang daher stets leicht und sicher. Auch den schnell veränderlichen electromotorischen Kräften, mit denen ich zum Theil zu thun hatte, konnte ich durch passende Veränderung des Zweigwiderstandes meist bequem folgen. Bezeichnet man denselben mit w, so ist die electromotorische Kraft des Elementes:

$$\frac{2w}{3000 + w} \text{ Daniell.}$$

Da der Widerstand der beiden Daniell zusammen noch nicht 1 S.-E. betrug, so konnte derselbe im Vergleich zu 3000 vernachlässigt werden.

Der Gang eines Versuches war hiernach stets der folgende. Zunächst wurde der die Electrolyse bewirkende Strom geschlossen, und gleichzeitig ein Chronoskop in Bewegung gesetzt. Nach Verlauf der in Aussicht genommenen Zersetzungszeit wurde die Wippe umgelegt, die entstandene electromotorische Kraft compensirt und die Compensation auch bei Abnahme derselben erhalten. Die hierbei einzuschaltenden Zweigwiderstände wurden von Minute zu Minute notirt.

Das Chronoskop war mit einer richtig gehenden Uhr verglichen worden. Eine Secunde desselben entsprach 0,96″. Bei der schliesslichen Berechnung der Niederschlagsmengen aus Stromstärke und Zersetzungszeit wurde dieser Abweichung von der wahren Zeit Rechnung getragen. Ferner wurde bei jeder Versuchsreihe die eintauchende Fläche der Platinplatte bestimmt, wobei die beiden Seiten derselben in Betracht kamen.

5.

Wie schon früher bemerkt, hat sich schliesslich nur eine kleine Zahl von Salzlösungen als geeignet für die beabsich-

tigten Versuche herausgestellt. Es waren die Salze von Zink, Cadmium und Kupfer, und auch bei diesen mussten möglichst säurefreie Lösungen benutzt werden.

I. Zink.

Da Zinksulfatlösungen stets etwas sauer reagiren, so wurden die aus chemisch reinem Salz bereiteten Lösungen längere Zeit mit Zinkcarbonat digerirt und hierdurch nahezu neutral gemacht.

In einer mässig concentrirten Lösung betrug die electromotorische Kraft: Zink | Flüssigkeit | Platin: 1,13 Daniell.

Zur allgemeinen Charakterisirung des ganzen Verlaufs der electromotorischen Kraft dünner Metallschichten theile ich zunächst einige Versuche mit, bei denen die Niederschlagsmengen gross waren, und der schnelle Abfall der electromotorischen Kraft erst nach ziemlich langer Zeit erfolgte.

In dieser und in den folgenden Tabellen bedeuten:

i — Stärke des die Electrolyse bewirkenden Stromes in Ampère,

z — Wirkungszeit desselben in Secunden,

t — die seit Beendigung der Electrolyse verflossene Zeit in Minuten,

E — die entsprechende electromotorische Kraft des entstandenen Elementes in Tausendstel Daniell,

ΔE — die Abnahme derselben für eine Minute auf dieselbe Einheit bezogen.

Die electromotorischen Kräfte sind ausserdem in Fig. 1 als Functionen der Zeit in Curven, entsprechend den Reihen (1), (2), (3) dargestellt.

Man ersieht aus Tab. 1, p. 346, zunächst, dass bei allen drei Reihen die Zinkniederschläge vollständig hinreichen, um dieselbe Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Flüssigkeit hervorzubringen, welche man bei einer Zinkplatte gefunden haben würde. Auch bleibt die electromotorische Kraft einige Zeit nahezu constant. Dann beginnt dieselbe aber zuerst langsam, dann sehr schnell abzunehmen. Die Zeiten, bei denen dieser plötzliche Abfall beginnt (ungefähr einer electromotorischen Kraft von 1,1 bis 1,0 Daniell ent-

sprechend) sind wesentlich verschieden und betragen bei der ersten Reihe ungefähr 15′, bei der zweiten 11′, bei der dritten 5′. Die weitere Abnahme bis etwa 0,1 Daniell vollzieht sich bei der ersten und zweiten Reihe in 7′, bei der dritten in 4′.

Tabelle 1.

$i = 0{,}017$, $z = 80''$ (1) $zi = 1{,}36$			$i = 0{,}017$, $z = 60''$ (2) $zi = 1{,}02$			$i = 0{,}017$, $z = 40''$ (3) $zi = 0{,}68$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1′	1134	—	1′	1119	—	1′	1130	—
2	1128	8,0	2	1118	1,0	2	1127	3
4	1122	3,0	3	1115	1,5	3	1123	4
6	1120	1,0	5	1114	0,5	4	1118	5
8	1119	0,5	7	1112	1,0	5	1077	41
10	1114	2,5	9	1108	2,0	6	864	213
14	1094	2,5	11	1095	6,5	7	500	364
15	1040	54,0	13	857	119,0	8	125	375
17	855	92,5	14	750	107,0	9	98	27
19	667	94,0	15	182	568,0			
20	193	474,0	16	125	57,0			
21	113	80,0	18	95	15,0			
22	101	12,0						

Offenbar sind die ersten Zeitabschnitte wesentlich abhängig von den ursprünglichen Belegungsmengen und nehmen mit der Grösse derselben ab. Doch sind diese Reihen noch nicht geeignet, den genaueren Zusammenhang zwischen den beiden Veränderlichen festzustellen. Hierzu ist es vortheilhaft, dem Grenzwerth des Niederschlags so nahe zu kommen, als überhaupt möglich, d. h. die Niederschlagsmengen so klein zu wählen, dass zwar noch eine kurze Zeit die electromotorische Kraft constant bleibt, die Abnahme aber möglichst früh erfolgt.

Bei diesen Versuchen wurde eine neu bereitete Zinksulfatlösung benutzt, welche das specifische Gewicht 1,128 hatte. In der folgenden Tabelle theile ich zunächst eine vollständige Versuchsreihe, aus vier Einzelreihen bestehend, mit. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie zuvor. Die Reihen sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

$i=0{,}020$, $z=24''$ (1) $zi=0{,}48$			$i=0{,}020$, $z=22''$ (2) $zi=0{,}44$			$i=0{,}020$, $z=20''$ (3) $zi=0{,}40$			$i=0{,}020$, $z=15''$ (4) $zi=0{,}30$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1′	1094	—	1′	1101	—	1′	1103	—	1′	1078	—
2	1089	5	2	1093	8	2	1099	4	2	910	168
3	1085	4	3	1085	8	3	1071	28	3	403	507
4	1082	3	4	1041	34	4	902	169	4	303	100
5	1054	28	5	805	236	5	546	356	5	152	151
6	838	216	6	463	342	6	288	258			
7	479	369	7	305	158	7	156	132			
8	287	192	8	186	119						
9	163	124									

Wie man sieht, beginnt auch hier der schnelle Abfall ungefähr bei 1,0 Daniell. Die diesem Werth der electromotorischen Kraft entsprechenden Zeiten (ϑ) sind durch eine einfache Rechnung aus den einzelnen Reihen berechnet und in der folgenden Tabelle mit den zugehörenden Producten $zi = a$ zusammen gestellt.

Tabelle 3.

a =	0,30	0,40	0,44	0,48
ϑ =	1,5′	3,4′	4,2′	5,2′

Wie oben auseinandergesetzt, wurden hieraus die Constanten A und B der Formel:

$$a = A + B\vartheta$$

ermittelt. Es ergab sich:

$$A = 0{,}2291, \qquad B = 0{,}0492.$$

Eine weitere Versuchsreihe, bei welcher ein schwächerer Strom ($i = 0{,}014$) zur Electrolyse benutzt wurde, führte zu der folgenden

Tabelle 4.

a =	0,28	0,35	0,42	0,49
ϑ =	1,2′	2,2′	3,5′	4,6′

und lieferte die Werthe:

$$A = 0{,}2105, \qquad B = 0{,}0608.$$

Als dieselbe Zinklösung verdünnt worden war, sodass sie nur noch das specifische Gewicht 1,064 zeigte, stieg die electromotorische Kraft auf 1,16, während die schnelle Ab-

nahme derselben schon bei 1,1 Daniell eintrat. Sonst verliefen die Reihen ganz analog den früheren. Die erste gab die folgenden Werthsysteme.

Tabelle 5.

a =	0,32	0,40	0,44	0,50
ϑ =	1,7′	2,7′	3,2′	4,4′

Hieraus:

$$A = 0{,}2149, \qquad B = 0{,}0667.$$

Aus einer zweiten Reihe folgte:

Tabelle 6.

a =	0,30	0,33	0,45	0,54
ϑ =	1,3′	1,6′	2,8′	4,0′

$$A = 0{,}1878, \qquad B = 0{,}0898.$$

Die Werthe von A stimmen bei den ersten drei Versuchsreihen fast vollständig überein, und auch der etwas kleinere letzte Werth weicht nicht allzusehr davon ab. Die Grössen B, welche die Geschwindigkeit bedingen, mit der die Zinkschicht abnimmt, hängen jedenfalls von manchen zufälligen Umständen, z. B. von den von der Lösung absorbirten Luftmengen, ab. Sie können sich daher von einer Versuchsreihe zur anderen verändert haben. Auch hat, wie schon bemerkt, die Concentration der Lösung Einfluss auf dieselben.

Die gefundenen Grössen A (zunächst in Ampère-Secunden gegeben) können weiter dazu dienen, die Grenzwerthe des Zinkniederschlags zu ermitteln. Ich ziehe indess vor, zunächst in gleicher Weise die Versuche mit Niederschlägen von Cadmium und Kupfer mitzutheilen und dann die Resultate der weiteren Umrechnung zu besprechen.

II. Cadmium.

Bei den Versuchen mit Cadmiumniederschlägen wurde eine Lösung von chemisch reinem Cadmiumsulfat angewandt. Die electromotorische Kraft: Cadmium | Flüssigkeit | Platin beträgt ungefähr 1 Daniell. Sie hängt von der Concentration der Lösung ab und ist bei grösserer Verdünnung etwas

kleiner. Die electromotorische Kraft des Elements mit dünner Cadmiumschicht ist zuerst fast vollständig constant. Der Abfall derselben tritt dann plötzlich ein und verläuft noch schneller, wie bei dem Zink, sodass der Beginn desselben genau zu beobachten ist. Ich theile zunächst wieder einige Versuchsreihen mit, bei denen die Niederschlagsmenge verhältnissmässig gross, die Zeitdauer bis zum Beginn des Abfalls ziemlich lang war (vgl. Fig. 3).

Tabelle 7.

$i = 0{,}009$, $z = 50''$ (1) $zi = 0{,}45$			$i = 0{,}009$, $z = 40''$ (2) $zi = 0{,}36$			$i = 0{,}009$, $z = 30''$ (3) $zi = 0{,}27$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1′	1015	—	1′	1010	—	1′	1005	—
3	1015	0	3	1008	0,7	3	1002	1,5
6	1013	0,7	6	1005	1,0	4	421	581
7	1012	1,0	7	800	205	5	214	207
8	1010	2,0	8	333	467	6	142	72
9	909	111	9	235	98	7	89	53
11	235	337	10	165	70			
12	165	70						
13	125	40						

Diese Reihen zeigen, dass die Zeiten bis zum beginnenden Abfall wiederum wesentlich durch die Ladungsmengen bedingt werden. Die Producte, Stromstärke - Zersetzungszeit, konnten hier erheblich kleiner gewählt werden, als beim Zink.

Zur Berechnung der Grenzwerthe dienten Beobachtungen mit geringeren Niederschlägen. Die folgende Tabelle gibt eine vollständige Beobachtungsreihe.

Wie oben bemerkt, konnte der Zeitpunkt des Abfalls direct beobachtet werden. Derselbe gab sich dadurch zu erkennen, dass die bisher ganz ruhige Magnetnadel plötzlich nach derjenigen Seite schnell zu wandern begann, welche einer Abnahme der electromotorischen Kraft des Elements entsprach. Die entsprechenden Zeiten sind in der folgenden Tabelle besonders aufgeführt und unterstrichen. (vgl. Fig. 4.)

Tabelle 8.

$i = 0{,}01$, $z = 25''$ (1) $zi = 0{,}25$			$i = 0{,}01$, $z = 20''$ (2) $zi = 0{,}20$			$i = 0{,}01$, $z = 15''$ (3) $zi = 0{,}15$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1′	930	—	1′	938	—	1′	925	—
2	931	−1	2	938	0	1,5′	—	—
3	932	−1	3	938	0	2	650	275
4	932	0	3,1′	—	—	3	230	420
4,6′	—	—	4	271	667	4	149	81
6	325	303	5	222	49			
7	226	99	6	186	36			
8	173	53	7	164	22			

Die mitgetheilte Reihe war mit einer Lösung vom specifischen Gewicht 1,138 angestellt worden. Die zur weiteren Berechnung verwandten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9.

a =	0,15	0,20	0,25
ϑ =	1,5′	3,1′	4,6′

Aus denselben erhält man:

$$A = 0{,}1011, \qquad B = 0{,}0322.$$

Eine weitere Reihe mit derselben Lösung, aber mit einer anderen Stromintensität ($i = 0{,}007$) lieferte:

Tabelle 10.

a =	0,14	0,21	0,28
ϑ =	1,4′	3,2′	4,9′

$$A = 0{,}0828, \qquad B = 0{,}040.$$

Bei einer dritten Reihe wurde eine verdünntere Lösung (specifisches Gewicht 1,059) angewandt, während $i = 0{,}010$ war.

Tabelle 11.

a =	0,16	0,20	0,25	0,30
ϑ =	1,2′	1,9′	2,6′	3,6′

$$A = 0{,}0899, \qquad B = 0{,}0593.$$

III. Kupfer.

Nicht ganz so geeignet für die vorliegenden Versuche sind die Niederschläge des Kupfers. Eine Lösung von reinem

Kupfersulfat reagirt stets sauer. Niederschläge aus derselben gaben eine electromotorische Kraft, welche unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse ziemlich schnell und gleichmässig abnahm, sodass ein unvollständiger Kupferüberzug der Platinplatte angenommen werden muss. Brauchbarer erwies sich dagegen eine in der Galvanoplastik verwendete Lösung, bestehend aus Kupfersulfat, weinsaurem Natron-Kali mit überschüssigem Natron. Wurde aus dieser ein dünner Kupferniederschlag hergestellt, so nahm die electromotorische Kraft zwar stets langsam ab, die Abnahmegeschwindigkeit erreicht aber ein Maximum und wird von da aber wieder langsamer. Ich halte es für wahrscheinlich, dass stets mit dem Kupfer etwas Wasserstoff ausgeschieden wird, sodass man zuerst die abnehmende Wasserstoffpolarisation beobachtet, und dann erst die Lösung der Kupferschicht beginnt.

Die folgende Tabelle gibt zunächst einen Ueberblick dieser Erscheinung bei grösseren Niederschlägen. Die electromotorische Kraft Platin | Flüssigkeit | Kupfer betrug 0,165 Daniell. (Vgl. Fig. 5).

Tabelle 12.

$i = 0{,}0021$, $z = 100''$ (1) $zi = 0{,}210$			$i = 0{,}0021$, $z = 80''$ (2) $zi = 0{,}168$			$i = 0{,}0021$, $z = 60''$ (3) $zi = 0{,}126$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	168	—	1'	165	—	1'	154	—
2	164	4,0	2	160	5	2	149	5
4	157	3,5	3	155	5	3	145	4
6	154	1,5	4	153	2	4	133	12
8	150	2,0	5	151	2	5	95	38
10	147	1,5	6	147	4	6	71	24
12	143	2,0	7	145	2	7	56	15
14	131	6,0	8	135	10	8	49	7
15	107	24,0	9	106	29	9	39	10
16	80	27,0	10	80	26	10	33	6
17	62	18,0	11	63	17			
18	56	6,0	12	51	12			
19	47	9,0	13	46	5			
20	39	8,0	14	40	6			

Die Berechnung eines Grenzwerthes der Kupfermenge habe ich auch hier wieder mit Benutzung kleinerer Nieder-

schlagsmengen ausgeführt. Die Beobachtungsreihe (vergl. Fig. 6) gibt:

Tabelle 13.

$i = 0{,}003$, $z = 40''$ (1) $zi = 0{,}120$			$i = 0{,}003$, $z = 35'$ (2) $zi = 0{,}105$			$i = 0{,}003$, $z = 30''$ (3) $zi = 0{,}090$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1′	176	—	1′	172	—	1′	161	—
2	163	13	2	158	14	2	126	35
3	154	9	3	133	25	3	89	37
4	131	23	4	97	36	4	71	18
5	99	32	5	76	21	5	60	11
6	81	18	6	65	11			
7	69	12	7	56	9			
8	57	12						

Nimmt man hiernach als Grenzwerth des schnelleren Abfalls die electromotorische Kraft von 0,15 Daniell an, so erhält man die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 14.

a	= 0,09	0,105	0,120
ϑ	= 1,3′	2,3′	3,2′

und hieraus wie früher berechnet:

$$A = 0{,}0692, \qquad B = 0{,}0158.$$

Weitere Versuche mit einer etwas verdünnteren Lösung gaben:

Tabelle 15.

a	= 0,09	0,105	0,120
ϑ	= 1,0′	2,0′	2,8′

$$A = 0{,}0729, \qquad B = 0{,}0166.$$

6.

Zur schliesslichen Berechnung der Grenzmengen von Metall, welche mindestens auf 1 qcm einer Platinplatte niedergeschlagen sein müssen, um dieselbe electromotorisch in eine Platte eines anderen Metalls zu verwandeln, bin ich von der Angabe von F. und W. Kohlrausch[1]) ausgegangen, dass ein Strom von 1 Ampère in 1 Secunde 0,328 mg Kupfer

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

abscheidet. Die Flächen, auf welchen der Niederschlag erfolgte, waren bei jeder Versuchsreihe besonders bestimmt worden und lagen zwischen 34 und 38 qcm. Dass ausserdem noch eine Correction für die Zeitbeobachtung mit Hülfe des Chronoskops anzubringen war, wurde schon früher bemerkt.

In der folgenden Tabelle sind die aus den einzelnen Reihen sich ergebenden Grenzmengen für 19 cm zu der Columne M zusammengestellt, während unter D die entsprechenden Dicken der Schicht zu verstehen sind, berechnet unter der Annahme, dass das specifische Gewicht des Metalls dasselbe ist, wie bei dickeren Schichten.

Tabelle 16.

Nr.	M mg	D mm	Nr.	M mg	D mm
	Zink			Cadmium	
1	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$	$2{,}73 \cdot 10^{-6}$	1	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	$1{,}91 \cdot 10^{-6}$
2	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$	2	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
3	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$	$2{,}65 \cdot 10^{-6}$	3	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$1{,}70 \cdot 10^{-6}$
4	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	$2{,}32 \cdot 10^{-6}$		Kupfer	
			1	$0{,}61 \cdot 10^{-3}$	$0{,}69 \cdot 10^{-6}$
			2	$0{,}65 \cdot 10^{-3}$	$0{,}73 \cdot 10^{-6}$

Die Zahlenwerthe für jedes einzelne Metall stimmen so gut überein, wie nach der Art ihrer Ermittelung zu erwarten war. Sie zeigen, dass die Grenzdicken für Zink am grössten sind und zwischen 2 und 3, für Cadmium zwischen 1 und 2 und für Kupfer etwas unter 1 Milliontel Millimeter liegen.

Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Versuchsbedingungen bei den einzelnen Reihen so weit wie irgend möglich verändert worden waren, besonders dass die Stärke des die Electrolyse bewirkenden Stromes oder die Concentration der Lösung bei jeder Reihe andere Werthe haben.

Vergleicht man mit der Zahlenreihe M diejenigen Wasserstoffmengen, welche die Flächeneinheit eines Metalles bedecken müssen, um noch eine merkliche Polarisation hervor-

zubringen, so sind dieselben nach meinen früheren Versuchen[1]) erheblich kleiner, als die oben angegebenen Metallmengen. Berechnet man dagegen die Dicken der Gasschicht (unter der Annahme, dass für diese kleine Quantitäten noch die gewöhnlichen Werthe für die Dichtigkeit gültig sind), so erhält man Zahlen von derselben Grössenordnung, wie für die Metallschichten.

Wird z. B. die oben erwähnte Wasserstoffmenge von $2{,}8 . 10^{-8}$ mg über Platinplatten von resp. $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 qcm ausgebreitet, so sind die electromotorischen Kräfte der Polarisation, wenn dieser Platte eine gleich grosse Platte mit entsprechenden Sauerstoffschichten gegenüber steht:

0,51, 0,42 und 0,36 Daniell.

Die Dicken der Wasserstoffschicht betragen dann:

12,5, 6,36 und 3,13 Milliontel Millimeter.

Aehnliche Versuche mit Nickelplatten gaben bei Schichtdicken von 6,36 bis 0,64 Milliontel Millimeter gleiche electromotorische Kräfte von 0,6 Daniell. Bei Abnahme der Dicke auf 0,31 sinkt dieselbe auf 0,56 Daniell. Hier erhalten wir also einen Grenzwerth der Schichtdicke für die Gasbelegung, wie bei dünnen Metallschichten. Derselbe ist für Wasserstoff auf einer Nickelplatte ungefähr halb so gross, wie für Kupfer auf einer Platinplatte.

Als Resultat dieser Vergleichung dünner Metallbelegungen und Gasbelegungen kann man hiernach angeben, dass beide von derselben Grössenordnung sind, und dass die Grenzwerthe in der Nähe von 1 Milliontel Millimeter liegen.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass alle bisherigen Versuche, den Durchmesser der Wirkungssphäre oder kürzer den Durchmesser eines Molecüls zu berechnen, zu Werthen geführt haben, welche einige Zehntel von 1 Milliontel Millimeter betragen.[2]) Die hierbei herangezogenen Stoffe sind meist Gase

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **21.** p. 146 u. 156. 1884. Es mag hier daran erinnert werden, dass diese Versuche mit Wechselströmen ausgeführt wurden. Als wirksam wurde die in einer Halbschwingung abgeschiedene Gasmenge angesehen.

2) O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie. p. 226 u. 230. E. Dorn, Wied. Ann. **13.** p. 380. 1881.

oder Dämpfe. Da man wohl annehmen darf, dass die Molecüle von Metallen nicht kleiner sind als jene, so können wir mit Rücksicht auf die angestellten Versuche den Schluss ziehen: Eine dünne Metallbelegung verhält sich electromotorisch ebenso, wie eine dicke Platte desselben Metalles, auch wenn dieselbe nur aus einer kleinen Anzahl von übereinander liegenden Molecülschichten besteht.

7.

Den mitgetheilten Versuchen lässt sich noch eine weitere Folgerung entnehmen. Die auffallende Abnahme der electromotorischen Kraft dünner Zink- und Cadmiumschichten, wenn dieselben unterhalb der Grenzdicke liegen, lässt zwei verschiedene Erklärungen zu.

Man kann annehmen, dass nach erreichter Grenzdicke der Metallschicht plötzlich in der Abnahme derselben eine erhebliche Beschleunigung eintritt. Es können dann vielleicht einzelne Theile der Platinplatte von dem Metallüberzug frei werden und dadurch electrische Ströme entstehen, welche in kürzerer Zeit den Metallüberzug auflösen oder oxydiren, sodass die electromotorische Kraft deshalb schnell sinkt, weil die mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Theile der Platinplatte immer grösser, die belegte Fläche entsprechend kleiner wird.

Es ist aber auch möglich, dass die Auflösung der Metallschicht mit der bisherigen Geschwindigkeit sich weiter vollzieht, dass aber die Dicke der Metallschicht so klein geworden ist, dass die Wirkung der Molecularkräfte des Platins durch dieselbe hindurch erfolgen kann, während die Wirkung der dünnen Metallschicht mit abnehmender Dicke immer kleiner wird.

Es dürfte schwer halten, eine definitive Entscheidung zwischen beiden Annahmen zu geben.

Von dem Standpunkte der zweiten Annahme aus kann man leicht die Dicke der Metallschicht berechnen, welche einem gewissen kleinen Bruchtheil der ursprünglichen electromotorischen Kraft entspricht.

Setzt man in der früher benutzten Formel:

$$x = \frac{Aa}{A + Bt}, \quad \frac{B}{A} = \varkappa, \quad \text{so ist:} \quad x = \frac{a}{1 + \varkappa t}.$$

Da für die einzelnen Versuchsreihen A und B berechnet worden sind, so findet man für dieselbe auch $\varkappa$. Entnimmt man ferner der Beobachtungsreihe diejenige Zeit t, welche einem bestimmten Werth der beobachteten electromotorischen Kraft entspricht, so kann man aus der Gleichung den zugehörigen Werth von x berechnen.

Die Werthe, welche man aus den einzelnen Reihen für ein bestimmtes Metall erhält, weichen nicht mehr voneinander ab, als die berechneten Grenzwerthe A. Sie können in gleicher Weise auf Metallbelegung pro Quadratcentimeter und auf Dicken umgerechnet werden, wie diese.

Ich will mich mit der Angabe einiger Mittelwerthe begnügen.

Wenn der obere Grenzwerth für Zink auf Platin, einer electromotorischen Kraft von 1,1 Daniell entsprechend, im Mittel:

$$2{,}54 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

beträgt, so entspricht einer electromotorischen Kraft von 0,3 Daniell eine Dicke der Zinkschicht von:

$$1{,}95 \cdot 10^{-6} \text{ mm}.$$

Die entsprechenden Werthe für Cadmium sind:

$$1{,}46 \cdot 10^{-6} \text{ und } 0{,}96 \cdot 10^{-6},$$

erstere Dicke einer electromotorischen Kraft von ungefähr 0,9 bis 1 Daniell, letztere einer solchen von 0,2 Daniell entsprechend.

Im Sinne der von uns gemachten Annahme würden wir also finden, dass bei Entfernung von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mm die Molecularkräfte des Platins neben denjenigen der Metallschicht in Wirksamkeit treten und bei abnehmender Wirkung der letzteren mit geringerer Dicke schon bei 1 bis $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm die Wirkung der dünnen Metallschicht erheblich übertreffen.

Ist auch die Annahme, auf der die letzten Schlüsse beruhen, noch nicht mit Sicherheit zu beweisen, so stehen dieselben doch in Einklang mit den Vorstellungen, welche man sich bisher über die Molecularkräfte gebildet hat: keine

Wirkung oberhalb einer gewissen Grenzentfernung, schnelles Ansteigen der Wirkung unterhalb derselben.

8.

Im Anschluss an die eben mitgetheilte Experimentaluntersuchung will ich noch einige Bemerkungen über die Art und Weise hinzufügen, nach welcher die Molecularkräfte bei den hier behandelten Erscheinungen in Wirksamkeit treten.

Es handelt sich dabei offenbar um die Wirkung von Metallschichten auf nahe gelegene Flüssigkeitstheile.

Das Gesetz, nach welchem die Wirkung der Masse der Volumeneinheit des Metalles auf die Masseneinheit der Flüssigkeit von der Entfernung r abhängt, sei durch die Function $f(r)$ ausgedrückt. Es soll zunächst die Anziehung einer dünnen Metallschicht berechnet werden. Ein Volumenelement dm derselben befinde sich in B (Fig. 7). Es sei ferner: $OC = z$, $CB = \varrho$, $OA = \zeta$. Da es sich nur um die Anziehung von A senkrecht zur Schicht handelt, so ist die von dm in Betracht kommende Componente:

$$\frac{\zeta - z}{r} \cdot f(r) \cdot dm, \quad \text{wo:} \quad r^2 = (\zeta - z)^2 + \varrho^2$$

gesetzt ist.

Die Wirkung des Massenringes, von welchem B ein Element, beträgt dann:

$$2\pi \frac{\zeta - z}{r} f(r)\, \varrho\, d\varrho \cdot dz.$$

Die Gesammtwirkung der Platte erhält man, dieselbe als kreisförmig vorausgesetzt, wenn man nach ϱ zwischen den Grenzen O und R, nach z von O bis d integrirt, wenn R der Radius, d die Dicke der Platte ist. Da $f(r)$ bereits für kleine Werthe von r sehr klein wird, so kann man $R = \infty$ setzen.

Die erste Integration fordert die Ausführung des Integrals:

$$\int \frac{f(r)}{r} \varrho\, d\varrho$$

oder mit Veränderung der Integrationsvariabeln:

$$\int f(r)\,dr.$$

Dieses Integral werde durch $F(r)$ bezeichnet. Für r sind die Grenzen: $\zeta - z$ und ∞ zu setzen. Für den letzten Werth kann man $F(r)$ als verschwindend klein ansehen.

Es bleibt dann der Ausdruck:

$$-2\pi(\zeta - z)\,F(\zeta - z)\,dz.$$

Setzt man noch:

$$2\pi \int F(x)\,x\,.\,dx = \varphi(x),$$

so ist die Gesammtwirkung der Platte auf A:

$$\varphi(\zeta - d) - \varphi(\zeta),$$

oder wenn man die Entfernung der nächsten Flüssigkeitstheile von der Grenzebene des Metalles mit e bezeichnet:

$$\varphi(e) - \varphi(d + e).$$

Bei der von mir näher verfolgten Annahme, dass unterhalb der Grenzdicke der aufgelagerten Metallschicht noch die Wirkung des Platins mit in Rechnung zu ziehen ist, hat man für letztere eine ähnliche Rechnung anzustellen. Bezeichnet man die Function, zu welcher man gelangt, wenn man an Stelle von $f(r)$ die der Molecularanziehung des Platins entsprechende Function setzt, durch ψ, so tritt zu dem oben stehenden Ausdruck noch ein Glied: $\psi(d + e)$ hinzu, wo $d + e$ die Entfernung der vorderen Grenzebene der Platinplatte von der nächsten Flüssigkeitsschicht bedeutet. Da die Platinplatte von endlicher Dicke angenommen wird, so ist ein Glied, in welchem die Entfernung von ihrer anderen Grenzfläche vorkommt, nicht hinzuzufügen.

Der Ausdruck:

$$\varphi(e) - \varphi(d + e) + \psi(d + e)$$

gibt die Anziehung einer dünnen, über einen anderen Körper gebreiteten Schicht bei Mitwirkung des letzteren auf eine angrenzende Flüssigkeit.

Handelt es sich dagegen um die Berechnung der electromotorischen Kraft eines Plattenpaares, so hängt dieselbe nicht hiervon allein ab, sondern es ist noch dieselbe Betrachtung für die andere Platte durchzuführen. Dieselbe gibt

noch ein weiteres Glied $\psi(e)$, welches die directe Wirkung des Platins auf die angrenzende Flüssigkeit darstellt. Demnach ist die electromotorische Kraft:

$$E = \varphi(e) - \varphi(d+e) + \psi(d+e) - \psi(e).$$

Ist $d = 0$, so ist auch $E = 0$.

Dies wäre der Fall zweier unbelegter Platinplatten. Ist d grösser als der von mir experimentell für einige Metallschichten bestimmte Grenzwerth, so verschwinden die Glieder mit dem Argument $d + e$, und es ist:

$$E = \varphi(e) - \psi(e)$$

die electromotorische Kraft: Metall | Flüssigkeit | Platin.

Ueber den eigentlichen Verlauf der Functionen φ für die einzelnen Metalle kann man natürlich nur Vermuthungen aufstellen. Bemerkenswerth ist, dass die Metalle, welche eine grosse electromotorische Kraft gegen Platin zeigen, wie Zink und Cadmium, auch einen höheren Grenzwerth haben, wie Kupfer, dessen electromotorische Kraft gegen Platin nur klein ist. Die Fig. 8 auf Taf. III mag ein Bild dieser Beziehungen geben. Curve *I* soll sich auf Zink und Cadmium, Curve *II* auf Kupfer, Curve *III* auf Platin beziehen.

Die Entfernung der äussersten Metallschicht von den nächsten Flüssigkeitstheilen e sei OA, die Schichtdicke: $AB = d$. Die electromotorische Kraft bei grosser Schichtdicke wird dann dargestellt:

bei Zink durch $C_1 C_3$, bei Kupfer durch $C_2 C_3$.

Die electromotorische Kraft einer dünnen Schicht auf Platin ist dagegen:

für Zink $C_1 C_3 - D_1 D_3$,
für Kupfer $C_2 C_3 - D_2 D_3$.

Jedenfalls erklärt diese Darstellung bei passendem Verlauf der Curven für die einzelnen Metalle das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Verhalten der electromotorischen Kräfte bei abnehmender Schichtdicke vollständig.

Greifswald, im März 1887.

II. *Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle; von D. Goldhammer aus Moskau.*

(Erste Mittheilung.)

(Hierzu Taf. III Fig. 9—15.)

§ 1. Die Frage über den Einfluss eines magnetischen Feldes auf die physikalischen Eigenschaften der Metalle und besonders auf die electrische Leitungsfähigkeit derselben zog schon seit lange die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich. Schon im Jahre 1856 bewies W. Thomson[1]) zweifellos, dass Platten von Eisen und Nickel, die in einem magnetischen Felde parallel den magnetischen Kraftlinien stehen, eine Aenderung ihres Widerstandes erleiden, und zwar nimmt Widerstand in der Richtung der magnetischen Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab. Genauere Messungen gibt Thomson nicht. Seine qualitativen Ergebnisse wurden auch nur qualitativ durch Versuche von Adams[2]) und de Lucchi[3]) für Eisen bestätigt. Sodann bewies v. Beetz[4]) die Zunahme des Widerstandes von Eisendrähten, welche man der Länge nach magnetisirt; bei transversaler Magnetisirung ergab sich in solchen Drähten keine Widerstandsänderung. — In der letzten Zeit untersuchte auch Tomlinson[5]) die Drähte von Fe, Ni, Co, Bi und Stahl und fand bei allen eine Widerstandszunahme bei longitudinaler Magnetisirung. Endlich erwiesen die Untersuchungen von Righi[6]), Hurion[7]), Leduc[8]) und v. Ettingshausen[9]), dass der Widerstand von Wismuthplatten, welche

1) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 307.

2) Adams, Phil. Mag. (5) 1. p. 153. 1876.

3) de Lucchi, Atti del R. Ist. ven. 8. p. 17. 1882; Beibl. 7. p. 314. 1883.

4) v. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1886.

5) H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 38. p. 276. 1882; Phil. Trans. 1883. p. 1; Beibl. 6. p. 294. 1882 u. 7. p. 712. 1883.

6) Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 355. 1884.; Beibl. 8. p. 859. 1884.

7) Hurion, Compt. rend. 98. p. 1257; Beibl. 8. p. 877. 1884.

8) Leduc, Compt. rend. 98. p. 673. 1884; Beibl. 8. p. 659. u. Compt. rend. 102. p. 358. 1886; Beibl. 10. p. 242.

9) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. Abthl. II. p. 560. 1886.

in einem starken magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien stehen, um 12—16 Proc. zunehmen kann.

Von einigen theoretischen Betrachtungen über das Hall'sche Phänomen ausgehend, kam ich zur Vermuthung, dass alle Metalle eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde erleiden müssten, und zwar müsste diese Aenderung am stärksten in jenen Metallen eintreten, in welchen das Hall'sche Phänomen am stärksten auftritt, d. h. in Te, Bi, Sb, Ni, Fe und Co.

Es wurde in der That in allen diesen Metallen eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde beobachtet (Te und Sb hat bisher niemand untersucht); es wurden von mir auch andere Metalle, Ag, Au und Messing versucht; in diesen Metallen ergab sich keine messbare Widerstandsänderung.

§ 2. Schon bei Gelegenheit der Thomson'schen Versuche wurde von einigen Physikern die Meinung ausgesprochen, dass die beobachtete Widerstandsänderung durch die mechanische Deformation des Körpers, welche er unter dem Einflusse eines starken magnetischen Feldes erleidet, bedingt sei. Ein solcher Einwurf kann allerdings den bisherigen Untersuchungen gemacht werden, da die benutzten Platten, resp. Drähte wohl nie so befestigt waren, dass jede Deformation bei der Magnetisirung vermieden blieb.

Die von mir zur Untersuchung verwendeten Metallplatten wurden meistens in sehr dünnen spiegelnden Schichten electrolytisch auf platinirtem Glas niedergeschlagen; bei diesen Platten ist wohl jede mechanische Deformation durch die magnetisirenden Kräfte ausgeschlossen. Zur Herstellung von Eisen-, Nickel- und Cobaltplatten wurden die Lösungen benutzt, welche früher Hr. Prof. Kundt und andere im hiesigen physikalischen Institute zu demselben Zwecke gebraucht hatten.

Die Wismuthplatten wurden nach dem Righi'schen[1]) Verfahren hergestellt, d. h. durch Aufgiessen des geschmolzenen Metalles auf eine Glasplatte; die Dicke solcher Platten,

1) Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 132. 1884.

nachdem dieselben mit Feilen und Schmirgelpapier bearbeitet wurden, betrug ca. 0,02—0,03 mm.

Die Tellurplatten wurden in analoger Weise hergestellt; jedoch musste wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Tellurs die Plattendicke etwa 1—3 mm betragen.

Die Antimonplatten erhielt ich auch electrolytisch nach dem Gore'schen[1]) Verfahren aus einer Lösung von fünf Theilen Brechweinstein, fünf Theilen Weinsäure, zwei Theilen Salzsäure und 30 Theilen Wasser. Das Antimon schlug sich auf das platinirte Glas in matter, silbergrauer, krystallinischer Schicht nieder.

§ 3. An die in dieser Weise hergestellten geradwinkligen oder oft quadratischen Metallplatten wurden nun Messingstreifen als geradlinige Electroden (bei Tellur Platindrähte) angelöthet; die Platten wurden parallel, resp. senkrecht zu den Kraftlinien in dem magnetischen Felde aufgestellt und konnten in demselben um eine zu den Kraftlinien senkrechte Axe gedreht werden. Der Widerstand wurde in den beiden Positionen bestimmt: wenn der die Platte durchfliessende Strom parallel, und wenn derselbe senkrecht zu den Kraftlinien war. Das magnetische Feld wurde von einem grösseren Electromagnet geliefert, auf den verschiedene Pole befestigt werden konnten. Der Electromagnet wurde so gestellt, dass er keine Wirkung auf die Galvanometernadel erzeugte.

Zur Widerstandsmessung diente die gewöhnliche Wheatstone'sche Brücke, mit einer Abänderung, die Thomson[2]) gegeben hat. Es wurde nämlich der verschiebbare Contact auf dem Messdraht AB (Fig. 9) durch zwei Contacte aa ersetzt, welche in einer constanten gegenseitigen Entfernung von 13 mm sich befanden. Jeder von diesen Contacten wurde mit einem Ende eines anderen Messdrahtes $A'B'$ verbunden; ein auf diesem verschiebbarer Contact stand durch einen Draht mit dem Galvanometer in Verbindung. Der Widerstand zwischen den beiden Contacten aa war 113 mal kleiner, als der Widerstand des Drahtes $A'B'$ mit Zuleitungen zu aa;

1) Gore, Pogg. Ann. **108.** p. 486. 1858.
2) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. **2.** p. 307.

ne Verschiebung des Contactes D um 1 mm entsprach daher ner Verschiebung des Contactes aa um $^1/_{113}$ mm. Eine lche Verschiebung gab gewöhnlich 1—4 Scalentheile Abkung im Galvanometer.

Mit dieser Anordnung konnte man die Widerstandsänrungen bis 0,005—0,01 Proc. des gesammten Widerstandes hätzen.

Die im Folgenden gegebenen Beobachtungen für die iderstandsänderung sollen nur dazu dienen, den Charakter r Erscheinung in den verschiedenen Metallen zu veranhaulichen.

§ 4. Wismuth (Bi). Grosse Polschuhe (15 cm Durchsser); Polabstand 8 cm; Strom im Electromagnet circa bis 5 Amp. Die Platten parallel den magnetischen Kraftnien; W bezeichnet den Widerstand der unmagnetisirten latte; φ den Winkel zwischen den Kraftlinien und der romrichtung in der Platte; die letzte Columne gibt das erhältniss der Aenderung des Widerstandes bei $\varphi = 0$ zu rjenigen bei $\varphi = 90$; das Vorzeichen + bedeutet eine Wirstandszunahme; $\Delta W-$ die Widerstandsänderung.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Bi 1	0,75	+0,09	+0,15	+0,6
Bi 2	0,13	+0,11	+0,20	+0,6
Bi 3	0,30	+0,09	+0,15	+0,6
		+0,15	+0,24	+0,6
Bi 4	0,03	+0,15	+0,23	+0,6
Bi 5	0,10	+0,15	+0,20	+0,7
		+0,04	+0,08	+0,5
Bi 7	0,05	+0,12	+0,16	+0,8

Es wurden dann die Widerstandsänderungen verglichen, nn die Platten den Kraftlinien parallel stehen und $\varphi = 0$, d wenn sie zu denselben senkrecht sind und $\varphi = 90$.

Es ergab sich:

Nr. d. Platten	$100\frac{\Delta W}{W}$	
	Pl. ∥ $\varphi = 0$	Pl. ⊥ $\varphi = 90$
Bi 1	+0,08	+0,09
Bi 2	+0,13	+0,13

Es wurden endlich die Widerstandsänderungen verglichen bei $\varphi = 90$, wenn die Platten den Kraftlinien parallel oder darauf senkrecht stehen; es wurde gefunden bei 2 cm Polabstand und 10 Amp. starken Strom für Bi 1:

	Pl. ∥	Pl. ⊥
$100\frac{\Delta W}{W} =$	+2,5	+1,2

Aus allen diesen Daten ergab sich Folgendes: es nimmt der Widerstand des Wismuths im magnetischen Felde immer zu. Die Zunahme ist beinahe dieselbe, wenn die Platte und die Stromrichtung beide den Kraftlinien parallel, oder wenn dieselben dazu normal stehen; in den Platten, die den Kraftlinien parallel liegen und zu der Stromrichtung normal, ist die Widerstandszunahme etwa 1,5mal grösser.

§ 5. Tellur (Te). Bei diesem Metall ist die Widerstandsänderung viel kleiner, als bei Wismuth; ich musste daher die Beobachtungen mit kleineren Polschuhen und kleinerem Polabstand machen.

Die Platten parallel den Kraftlinien; Strom im Electromagnet 6 — 8 Amp. Verschiedene Polschuhe und Polabstand 2—3,5 cm. Alle Bezeichnungen wie früher.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Te 1	0,14	+0,018	+0,005(?)	+3 bis 4
Te 3	2,0	+0,054	+0,014	+3,9
Te 00	0,4	+0,070	+0,018	+3,9
		+0,022	+0,012	+1,9

(Te 00 ist ein kleines Tellurstäbchen.)

Es wurden nun die Platten auch bei der senkrechten Lage zu den Kraftlinien untersucht; in diesem Falle ist

natürlich $\varphi = 90$. Es wurde gefunden bei verschiedenen Feldern (Stromstärke von 6—8 Amp., Polabstand 0,5—1,5 cm.)

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$	Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$
Te 1′	0,18	+0,25	Te 2	3,6	+0,02
		+0,24			+0,16
		+0,15	Te 3	2,0	+0,04
Te 1	0,14	+0,02			+0,24
		+0,03			
		+0,12			
		+0,34			

Aus diesen Zahlen schliessen wir Folgendes: es nimmt bei Tellur, wie bei Wismuth, der Widerstand im magnetischen Felde immer zu; am grössten ist diese Zunahme, wenn die Platte parallel den Kraftlinien und $\varphi = 0$ ist; bei $\varphi = 90$ ist die Aenderung grösser, wenn die Platte normal zu den Kraftlinien, als wenn dieselbe parallel zu ihnen ist. Das Verhältniss der longitudinalen Zunahme zu der transversalen beträgt 3—4.

§ 6. Antimon (Sb). Kleine Polschuhe; Strom im Electromagnet 7—8 Amp. Polabstand 2 cm. Die Platte parallel den Kraftlinien.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Sb 2′	0,4	+0,025	+0,02	+1,25
		+0,03	+0,02	+1,5

Die Platten senkrecht zu den Kraftlinien ($\varphi = 90$)

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$	Abstand der Pole
Sb 1	0,2	+0,15	0,7 cm
		+0,16	0,7 „
		+0,10	1,0 „
Sb 2	0,5	+0,02	2,0 „
Sb 2′	0,4	+0,025	2,0 „

Es lässt sich erkennen, dass der Widerstand im Antimon auch in allen drei Richtungen wächst, und es scheint, dass diese Zunahme in allen drei Fällen nahezu gleiche Werthe hat.

Eine Wismuthplatte wurde auch in Zwischenstellungen, d. h. bei $0 < \varphi < 90$ untersucht; es ergab sich dabei, dass, wenn der Winkel φ continuirlich von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 90$ wächst, auch die Aenderung der Widerstandszunahme continuirlich vor sich geht.

§ 7. Um die gewonnenen Resultate (für den Fall, wenn die Platten parallel den Kraftlinien stehen) für Bi, Te und Sb zu veranschaulichen, wollen wir folgende geometrische Darstellung benutzen; es sei die x-Axe die Richtung der magnetischen Kraftlinien, und es habe der Winkel φ die früher erwähnte Bedeutung; wenn wir in der Richtung der Radienvectoren die Werthe des Widerstands des Metalls in dieser Richtung auftragen, so erhalten wir natürlich Kreise, falls der Körper sich nicht unter magnetischer Wirkung befindet. Im magnetischen Felde gehen diese Kreise in Ellipsen bei Bi (Fig. 10) und Te (Fig. 11) und bleiben nahezu Kreise bei Sb (Fig. 12).

Alle drei diamagnetischen Metalle zeigen also eine Widerstandszunahme in allen Stellungen.

Wir wenden uns zu den magnetischen Metallen.

§ 8. Nickel (Ni). Die Platten parallel den Kraftlinien; grosse Polschuhe im Abstande 8 cm. Strom im Electromagnet ca. 3—5 Amp. Es wurde fast immer eine remanente Widerstandsänderung beobachtet; die fünfte Columne gibt das Verhältniss der Widerstandsänderung bei $\varphi = 0$ zu derselben bei $\varphi = 90$; die letzte Columne gibt dasselbe für die remanente Aenderung. (Siehe die Tabelle auf p. 367).

Nach diesen Zahlen ist jedenfalls der Schluss berechtigt, dass bei Nickel der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu- und in der dazu senkrechten Richtung abnimmt; die Abnahme ist im allgemeinen 2—5mal kleiner, als die Zunahme (in drei mit einem Stern bezeichneten Fällen ergab sich diese Abnahme 9—13mal kleiner, als die Zunahme; diese Zahlen scheinen nicht sicher zu sein).

In beiden Stellungen erscheint eine remanente Widerstandsänderung von nahezu gleichem Werthe.

Nr. d. Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$ (total) $\varphi = 0$	$\varphi = 90$		$100\frac{\Delta W}{W}$ (reman.) $\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
		+0,77	−0,20	− 3,9	—	—	—
		+0,70	−0,18	− 3,9	—	—	—
Ni 1	2,0	+1,21	−0,31	− 3,9	+0,08	−0,16	−0,5
		+0,67	−0,20	− 3,6	+0,12	−0,10	−1,2
		+0,80					
		+1,00	−0,28	− 3,6	+0,20	−0,20	−1,0
Ni 2	1,8	+0,33	−0,10	− 3,3	—	—	—
Ni 2′	3,0	+0,33	−0,10	− 3,3	+0,05	−0,05	−1,0
Ni 5	1,3	+0,19	0,0	—	—	—	—
Ni 6	1,6	+0,43	−0,08	− 5,7	+0,03	−0,03	−1,0
		+1,50	−0,11*	−13,7*	+0,08	—	—
Ni 7	4,0	+0,31	−0,03*	−10,3*	+0,04	—	—
Ni 8	1,7	+0,10	−0,03	− 3,3	—	—	—
		+1,41	—	—	—	—	—
		+1,50	−0,25	− 6,0	+0,08	−0,09	−0,9
Ni 9	37,0	+1,28	−0,14*	− 9,1*	—	—	—
		+1,50	−0,27	− 5,5	—	−0,16	—
		+0,80	−0,16	− 5,0	+0,05	−0,04	−1,2
Ni 10	3,0	+0,19	−0,09	− 2,1	+0,07	−0,07	−1,0
Ni 11	3,5	+0,37	−0,15	− 2,4	+0,10	−0,09	−1,1

Stehen die Nickelplatten normal zu den Kraftlinien, so lässt sich keine Widerstandsänderung in schwachen Feldern erkennen. Im stärkeren Felde ergab sich aber eine Widerstandsabnahme und einige Spuren einer remanenten Aenderung. Dies zeigen folgende Zahlen.

Nr. d. Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$ (tot.)	$100\frac{\Delta W}{W}$ (reman.)
Ni 2	3,0	−0,18	—
		−0,22	—
		−0,15	—
Ni 14	2,3	−0,53	−0,23
		−0,54	−0,20

§. 9. Cobalt (Co). Grosse Polschuhe; 8 cm Polabstand; Strom im Electromagnet ca. 3—5 Amp. Die Platten parallel den Kraftlinien; alle Bezeichnungen wie früher.

(Siehe die Tabelle p. 368).

Bei den Platten, die normal zu den Kraftlinien standen, ergab sich nur in starken Feldern eine kleine Widerstandsabnahme; so wurde gefunden:

	Co 2	Co 2′	Co 1
$100\frac{\Delta W}{W} =$	−0,08	−0,03	−0,012

Nr. d. Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$ (total) $\varphi = 0$	$\varphi = 90$		$100\frac{\Delta W}{W}$ (reman.) $\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Co 1	4,8	+0,13	−0,10	−1,3	+0,07	−0,08	−0,9
		+0,12	−0,10	−1,2	+0,06	−0,08	−0,8
		+0,15	−0,07	−2,1	+0,06	−0,05	−1,2
		+0,08	−0,07	−1,1	—	—	—
Co 1'	2,35	+0,18	−0,16	−1,1	+0,09	−0,10	−0,9
Co 2	2,5	+0,20	−0,07	−2,9	+0,10	−0,03	−1,7
		+0,15	−0,07	−2,1	+0,08	−0,06	−1,3
		+0,21	−0,09	−2,3	+0,12	−0,07	−1,7
Co 2'	4,7	+0,33	−0,23	−1,5	+0,21	−0,18	−1,2
		+0,20	−0,14	−1,4	+0,10	−0,10	−1,0
		+0,20	−0,16	−1,3	+0,10	−0,11	−0,9
Co 3	6,8	+0,20	−0,20	−1,0	+0,15	−0,15	−1,0
		+0,18	−0,14	−1,3	+0,11	−0,11	−1,0
		+0,18	−0,20	−0,9	+0,16	−0,16	−1,0
Co 4	43,0	+0,06	−0,07	−0,9	+0,05	−0,05	−1,0
		+0,11	−0,11	−1,0	+0,08	−0,08	−1,0

Aus allen diesen Daten folgt unmittelbar, dass die Widerstandsänderung bei der Magnetisirung im Cobalt in analoger Weise wie im Nickel vor sich geht; nur ist bei $\varphi = 0$ die Zunahme des Widerstandes viel kleiner im Cobalt, als im Nickel; die Abnahme bei $\varphi = 90$ ist im Cobalt von derselben Grössenordnung, wie im Nickel. Die Zunahme bei $\varphi = 0$ (die Platte parallel den Kraftlinien) ist im allgemeinen 1—2mal so gross, als die Abnahme bei $\varphi = 90$. Die remanente Wirkung ist auch ganz merkbar und nahezu dieselbe in beiden Fällen; bei $\varphi = 90$ zeigt sich der grösste Theil der gesammten Widerstandsabnahme als remanente Aenderung.

§ 10. Eisen (Fe). Die Untersuchung des Eisens bot einige Schwierigkeiten dar, da die Wirkung im Eisen nur sehr klein ist (nach Thomson und anderen etwa $^1/_{3000}$; nur in einer Eisenplatte beobachtete Thomson die Aenderung um $^1/_{500}$ bis $^1/_{300}$; es war das aber bei einer dicken Platte).

Bei so kleinen Aenderungen des Widerstandes spielen schon einige störende Einflüsse eine grosse Rolle, und es sind daher die Ergebnisse für das Eisen nicht so sicher, wie für die anderen Metalle. Die Resultate sind wieder in der Tabelle zusammengestellt.

Die Platten parallel den Kraftlinien; kleine Polschuhe in verschiedenem Abstande 0,5—7,0 cm; Strom im Electromagnet ca. 3—7 Amp.

Nr. d. Platten	W S.-E.	$100\frac{\Delta W}{W}$ (total)			$100\frac{\Delta W}{W}$ (reman.)		Abstand der Pole
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Fe 16	20,0	—	−0,02	—	—	—	3,5 cm
		—	−0,02	—	—	—	„ „
Fe 17	12,4	+0,02	—	—	—	—	5,4 „
		+0,01	−0,02	−0,5	0,0	−0,01	„ „
Fe 18	4,7	+0,04	—	—	—	—	5,4 „
		+0,02	−0,03	−0,7	0,0	−0,015	7,0 „
Fe 19	1,1	+0,02	−0,03	−0,7	0,0	−0,01	„ „
Fe 20	5,8	—	−0,015	—	—	—	0,5 „
	5,0	+0,01	—	—	0,0	−0,01	7,0 „
Fe 21	3,0	+0,04	—	—	—	—	5,5 „
		—	−0,01	—	—	—	3,5 „
		+0,033	−0,04	−0,8	0,0	−0,02	7,0 „
Fe 22	1,6	+0,03	−0,02*	−1,5*	—	—	3,5 „
		+0,06	−0,02*	−3,0*	—	—	7,0 „
		+0,02	−0,02*	−1,0*	—	—	4,0 „
Fe 23	2,1	+0,02	−0,03	−0,7	0,0	−0,01	3,5 „
Fe 24	5,0	+0,02	−0,03	−0,7	0,0	−0,015	„ „
Fe 25	1,9	+0,03	−0,04	−0,75	0,0	−0,013	„ „

In Platten, welche senkrecht zu den Kraftlinien in einem starken Magnetfelde standen, liess sich ebenfalls eine kleine Abnahme des Widerstandes bemerken; so ergab es sich:

	Fe 22	Fe 23	Fe 24
$100\frac{\Delta W}{W} =$	−0,02	−0,03	−0,02

Im Eisen also, analog wie im Nickel und Cobalt, nimmt der Widerstand, wenn die Platten parallel zu den Kraftlinien stehen, in der Richtung der Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab; die letzte Abnahme ist aber etwa 1,5mal grösser, als die Zunahme, was mit den Beobachtungen von Thomson übereinstimmt. Im Falle einer Abnahme des Widerstandes bleibt auch eine remanente Aenderung, die etwa 0,5 der totalen beträgt.

§ 11. Es wurde die Widerstandsänderung im Nickel und Cobalt auch für die Werthe von φ zwischen 0 und 90° untersucht. Dabei ergab sich, dass die Widerstandszunahme bei $\varphi = 0$ ganz continuirlich in eine Abnahme bei

$\psi = 90$ übergeht, sodass für einen bestimmten Werth φ der Widerstand keine Aenderung erleidet. Die Richtung, in welcher keine Widerstandsänderung stattfindet, bildet mit den Kraftlinien bei Nickel etwa 70°, bei Cobalt etwa 30 bis 50°. Zeichnen wir für die drei magnetischen Metalle Figuren, wie für die diamagnetischen, so bekommen wir Kreise, die von den Ellipsen in vier Punkten geschnitten werden (Fig. 13, 14, 15). Es nimmt also bei allen Metallen der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu; in der dazu senkrechten Richtung nimmt er nur in diamagnetischen Metallen zu; in magnetischen nimmt er ab.

Zum Schlusse wiederhole ich noch einmal, dass die erwähnten Zahlen nur den allgemeinen Charakter der Erscheinung zeigen sollen. Eine genauere Untersuchung der Erscheinung und ihres Zusammenhanges mit dem Hall'schen Phänomen bildet den Zweck einer besonderen Arbeit, mit der ich mich jetzt beschäftige.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Februar 1887.

III. *Ueber die Theorie des Hall'schen Phänomens; von D. Goldhammer aus Moskau.*

§ 1. Eine Theorie des Hall'schen Phänomens ist bisher unbekannt; nur Lorentz[1]) hat einen Versuch gemacht, die experimentell gefundene Thatsache mathematisch zu formuliren, nämlich dass beim Durchgange eines electrischen Stromes durch eine Metallplatte, die in einem magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien steht, eine electromotorische

1) H. A. Lorentz, Vers. en Meded. d. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. **19.** p. 217. 1883; Arch. Néerl. **19.** p. 123. 1884; Beibl. **8.** p. 869 u. f. 1884.

Kraft in der dem Hauptstrome senkrechten Richtung hervortritt; diese electromotorische Kraft kann einen constanten Strom geben (falls die Plattenränder leitend untereinander verbunden sind), dessen Stärke derselben des Hauptstromes proportional ist.

Es stehe eine dünne Metallplatte im magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien; durch dieselbe gehe ein electrischer Strom mit den Dichtigkeitscomponenten (auf willkürliche Axen x, y, z bezogen) u, v, w; bezeichnen wir mit $\varkappa$ die specifische Leitungsfähigkeit des Metalles, mit p das Potential in einem Plattenpunkte x, y, z und mit h einen unbekannten Factor, eine unbekannte Function der Intensität des magnetischen Feldes.

Die Bewegungsgleichungen der Electricität in der Platte, wenn dieselbe ausserhalb des magnetischen Feldes ist, lauten wie bekannt:

$$u = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial x}, \qquad v = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial y}, \qquad w = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial z},$$

und:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0.$$

Wenn aber die Platte sich in einem magnetischen Felde befindet, dessen Kraftlinien mit der Richtung der z-Axe zusammenfallen, so schreibt Lorentz die Bewegungsgleichungen in der Form:

$$u = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial x} - hv, \qquad v = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial y} + hu, \qquad w = -\varkappa \frac{\partial p}{\partial z},$$

und:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0.$$

Im Falle einer rechtwinkligen Platte mit in der Richtung der y-Axe (der Breite der Platte) liegenden geradlinigen Electroden fliesst der ganze Strom in der x-Axe (d. h. der Länge der Platte nach); wir haben folglich $v = 0$. Da ferner die Platte sehr dünn ist, so ist auch $w = 0$. Nach der Integration[1]) der Bewegungsgleichungen findet man leicht, dass die auf den Rändern der Platte, normal zu der Rich-

1) Boltzmann, Wien. Anz. 1886. Nr. 10. p. 77 u. 13. p. 113.

tung des Hauptstromes auftretende electromotorische Kraft beträgt:

$$\varepsilon = \frac{hJ}{\varkappa\delta},$$

worin J die Stärke des Hauptstromes, δ die Plattendicke bedeuten.

Hall hat gefunden, dass diese electromotorische Kraft sich durch die Formel:

$$\varepsilon = R\frac{MJ}{\delta}$$

bestimmen lässt, worin R die sogenannte „rotatory power" des Metalles, M die Intensität des magnetischen Feldes bedeuten. Daraus schliesst man, dass:

$$h = RM\varkappa.$$

Boltzmann[1]) hat die Gleichungen von Lorentz auf einige specielle Fälle angewandt und daraus mehrere interessante Folgerungen abgeleitet, die bald durch die Versuche von v. Ettingshausen[2]) experimentell bestätigt wurden.

§ 2. Der beschriebenen mathematischen Formulirung des Hall'schen Phänomens kann jedoch ein Einwurf gemacht werden: dieselbe setzt nämlich voraus, dass die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle sich im magnetischen Felde nicht ändert; es ist aber das in Wirklichkeit nicht der Fall.

Die Untersuchungen von Righi[3]), Leduc[4]) und v. Ettinghausen haben erwiesen, dass der Widerstand von Wismuthplatten, welche in einem starken magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien stehen, um 12—16 Proc. zunehmen kann. Es gibt keinen Grund, zu glauben, dass diese Erscheinung nur eine Eigenthümlichkeit des Wismuths bildet: in der That habe ich eine solche Aenderung (obgleich nicht so stark) auch in Nickel, Cobalt, Eisen, Tellur und Antimon[5]) beobachtet. Man kann daher diese Widerstandsänderung.

1) Boltzmann, Wien. Anz. 1886. Nr. 10 u. 13.

2) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. Abthl. II. p. 560. 1886.

3) Righi, l. c. p. 360.

4) Leduc, l. c. p. 360.

5) Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887.

die gleichzeitig mit dem Hall'schen Phänomen erscheint, bei der Erklärung des letzten nicht ausser Acht lassen.

Die Versuche von Thomson[1]), Adams[2]), de Lucchi[3]) über Eisen- und Nickelplatten, sowie auch die Versuche von v. Beetz[4]) über Eisendrähte und von Tomlinson[5]) über Drähte von Eisen, Cobalt, Nickel, Wismuth und Stahl ergaben ferner, dass eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde auch dann stattfindet, wenn die Metallplatte, resp. der Draht parallel den magnetischen Kraftlinien liegt. Bei Nickel- und Eisenplatten nimmt der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab. Diese Erscheinung habe ich auch in Cobaltplatten beobachtet und in etwas anderer Form bei Wismuth, Tellur und Antimon: nämlich bei den drei letzten Metallen wächst der Widerstand auch in der den Kraftlinien senkrechten Richtung.

Aus dem Gesagten ist klar, dass man das Hall'sche Phänomen von der ganzen Reihe der Erscheinungen, die sich in Metallen im magnetischen Felde beobachten lassen, nicht absondern kann. Es entsteht die Nothwendigkeit, wenn auch keine rationelle Theorie dieser Erscheinungen, so mindestens eine rationelle Formulirung von allem zu geben, was durch die Erfahrung entdeckt ist.

Das bildet den Zweck der gegenwärtigen Arbeit.

§ 3. Wir haben oben gesehen, dass die Lorentz'sche Arbeit jeder Hypothese entbehrt; er verweist direct auf eine experimentell gefundene Erscheinung, das Auftreten einer gewissen electromotorischen Kraft, und führt dieselbe als ein besonderes Glied in die Bewegungsgleichungen der Electri-

---

1) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 307.

2) Adams, Proc. Roy. Soc. Lond. 23. p. 533. 1875 u. Phil. Mag. (5) 1. p. 153. 1876.

3) de Lucchi, Atti del R. Ist. ven. 8. p. 17. 1882 u. Beibl. 7. p. 314. 1883.

4) v. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1866.

5) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 33. p. 276. 1882. u. Beibl. 6. p. 294. 1882 u. 7. p. 712. 1883.

cität ein. Er gibt seinen eigenen Worten nach nur eine „mathematische Beschreibung" des erwähnten Phänomens.[1])

Es wird nicht ohne Interesse sein, einen Schritt weiter zu machen; wir wollen versuchen, eine Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Metalle beim Magnetisiren vorauszusetzen.

Eine ganz natürliche Hypothese in diesem Falle wird darin bestehen, dass man annimmt, im magnetischen Felde werden die isotropen Metalle äolotrop.

Wie wir das bald sehen werden, genügt die genannte Hypothese nicht nur dazu, um die Widerstandsänderung im magnetischen Felde zu erklären, sondern dieselbe führt direct auf dem theoretischen Wege zur Ableitung des Hall'schen Phänomens.[2])

Es pflanze sich in einem äolotropen Körper ein electrischer Strom fort, dessen Dichtigkeitscomponenten in den Richtungen der zunächst beliebig gewählten Coordinatenaxen x, y, z — u, v, w seien; bezeichnen wir durch p den Werth des Potentials im Punkte x, y, z und durch $\varkappa$ mit betreffenden Indicen die neun Widerstandscoëfficienten des Mediums.

Die Bewegungsgleichungen der Electricität in diesem äolotropen Körper lauten[3]):

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\varkappa_{11}u - \varkappa_{12}v - \varkappa_{13}w, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -\varkappa_{21}u - \varkappa_{22}v - \varkappa_{23}w,$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\varkappa_{31}u - \varkappa_{32}v - \varkappa_{33}w,$$

und die sogenannte Continuitätsgleichung ist:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

---

1) Lorentz, l. c. p. 129.

2) Eine Andeutung auf diese Idee, oder richtiger ein Hinweis darauf, dass der Maxwell'sche „rotatory coëfficient" in den Bewegungsgleichungen der Electricität im äolotropen Körper zur Erklärung des Hall'schen Phänomens dienen könnte, wurde schon im Jahre 1880 von Hopkinson in einer kleinen Notiz (Phil. Mag. (5) **10.** p. 430. 1880) gemacht, einer ausführlichen Bearbeitung aber wurde bisher diese Idee noch nicht unterworfen.

3) Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. **1.** p. 345 f.

Wir setzen nun:

$$\varkappa_{12} = \varkappa_3 - \lambda_3, \quad \varkappa_{13} = \varkappa_2 - \lambda_2, \quad \varkappa_{23} = \varkappa_1 - \lambda_1,$$
$$\varkappa_{21} = \varkappa_3 + \lambda_3, \quad \varkappa_{31} = \varkappa_2 + \lambda_2, \quad \varkappa_{32} = \varkappa_1 + \lambda_1$$

und bemerken, dass ein äolotroper Körper immer drei untereinander senkrechte Richtungen hat, welche die Eigenschaft besitzen, dass im Falle einer Electricitätsbewegung, die auf diese „Hauptaxen des Widerstandes" bezogen ist:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3 = 0 \quad \text{ist.}$$

Wir wollen die genannten Hauptaxen als Coordinatenaxen x, y, z nehmen; dann lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\varkappa_{11} u + \lambda_3 v + \lambda_2 w, \qquad \frac{\partial p}{\partial y} = -\lambda_3 u - \varkappa_{22} v + \lambda_1 w,$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\lambda_2 u - \lambda_1 v - \varkappa_{33} w,$$

und:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

§ 4. Betrachten wir eine sehr dünne (Dicke δ) rechtwinklige Metallplatte, deren Ebene mit der xy-Ebene zusammenfällt; es liege die Länge der Platte (l) in der Richtung der x-Axe, die Breite (b) in der der y-Axe, und versehen wir die Ränder unserer Platte mit dicken, prismatischen, geradlinigen Electroden in der Richtung der y-Axe. Dann fliesst der ganze Strom nur in der x-Axe, also ist $v = 0$ und $w = 0$; es seien ferner die magnetischen Kraftlinien nach der z-Axe gerichtet. Dann lassen sich die Bewegungsgleichungen der Electricität in der Platte in folgender Form schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\varkappa_1 u, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -\lambda_3 u, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\lambda_2 u, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

worin:

$$\varkappa_1 = \varkappa_{11} = \varkappa_{22}, \qquad \varkappa_{33} = \varkappa_3$$

zu setzen ist, da in einem regelmässigen magnetischen Felde alles gegen die Verbindungslinie der Pole symmetrisch ist.

Ausserhalb eines magnetischen Feldes lauten die Bewegungsgleichungen:

$$u = -\frac{1}{\varkappa_0}\frac{\partial p}{\partial x}, \quad 0 = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial p}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0.$$

Durch die magnetische Wirkung ändert sich also $\varkappa_0$, resp. in $\varkappa_1$ und $\varkappa_3$, und ausserdem erscheinen in den Gleichungen noch die Coëfficienten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Da $\varkappa_1$ und $\varkappa_3$ Vectoren sind, und $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ mit denselben von gleicher Dimension und auch Widerstandscoëfficienten sind, so können wir analog wie Maxwell[1]) $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ als Componenten in der Richtung der Axen x, y, z eines Vectors λ betrachten, dessen Grösse:

$$\lambda^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

ist, und dessen Richtung von der Coordinatenwahl unabhängig und im Medium fixirt ist. Diese Richtung werden wir später etwas näher bestimmen.

Aus den oben geschriebenen Gleichungen finden wir leicht:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\lambda_3}{\varkappa_1}\frac{\partial p}{\partial x}, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\lambda_2}{\varkappa_1}\frac{\partial p}{\partial x}; \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0.$$

Integriren wir die letzte Gleichung nach x, und bezeichnen wir durch $\varphi(y, z)$ eine willkürliche Integrationsfunction, so haben wir:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \varphi(y, z), \quad \text{woraus:} \quad p = x\varphi(y,z) + \psi(y,z),$$

worin $\psi(y,z)$ noch eine willkürliche Function bedeutet.

Es seien die Potentiale auf den Electroden resp. p_0 und p_1; dann ist:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l}x + \psi(y,z), \quad \varphi(y,z) = -\frac{p_1 - p_0}{l} = \text{Const.}$$

Ferner haben wir:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\lambda_3}{\varkappa_1}\varphi(y,z)$$

1) Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. 1. p. 349

und: $$\psi(y,z) = -\frac{\lambda_2}{x_1}\frac{p_1-p_0}{l}y + \Phi(z),$$

worin $\Phi(z)$ die dritte Integrationsfunction bedeutet.

Endlich finden wir:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{\lambda_2}{x_1}\frac{p_1-p_0}{l} \quad \text{und:}$$

$$p = -\frac{p_1-p_0}{l}x - \frac{\lambda_2}{x_1}\frac{p_1-p_0}{l}y - \frac{\lambda_2}{x_1}\frac{p_1-p_0}{l}z + \text{Const.}$$

Daraus schliessen wir Folgendes: wird eine isotrope Metallplatte, durch welche ein electrischer Strom in der x-Axe fliesst, in ein magnetisches Feld, normal zu den Kraftlinien gebracht, so treten in derselben in der Richtung der y-, resp. z-Axe statische electrische Ladungen, electromotorische Kräfte auf. Sind die betreffenden Plattenränder untereinander leitend verbunden, so fliesst in dieser secundären Kette ein electrischer Strom. Ein solcher Strom in der Richtung der y-Axe ist der sogenannte Hall'sche Strom.

§ 5. Unsere Gleichung gibt noch einen solchen Strom, und zwar in der Richtung der z-Axe; es ist leicht zu zeigen, dass dieser Strom oder die ihm entsprechende electromotorische Kraft in der That gar nicht existiren kann.

In seiner oben citirten Arbeit hat Lorentz[1]) folgendes Theorem festgestellt: „Viele, wenn nicht alle Naturkräfte sind derart, dass, wenn dieselben in einem Systeme materieller Punkte wirksam sind, nach einer plötzlichen Umkehrung aller Bewegungsrichtungen die nämlichen Bewegungen wie zuvor mit den gleichen Geschwindigkeiten, aber alle in umgekehrter Richtung vor sich gehen können. Den electrostatischen und electrodynamischen Erscheinungen gegenüber bewährt sich dieser Satz, wenn man einen electrostatischen Zustand als einen wirklichen Zustand der Ruhe auffasst, einen electrischen Strom aber als eine Bewegung, bei deren Umkehrung auch der Strom die Richtung wechselt."

---

1) Lorentz, Arch. Néerl. **19.** p. 126. 1884; auch Beibl. **8.** p. 870. 1884.

Dieses Theorem wollen wir dazu benutzen, um zu beweisen, dass keine electromotorische Kraft in der Richtung der z-Axe auftreten kann.

Zu dem Zwecke kehren wir plötzlich alle Bewegungsrichtungen in unserer Platte um; dann wechseln der Hauptstrom und die magnetische Polarität ihre Richtungen gleichzeitig in die entgegengesetzte, und das hat genau dieselbe Wirkung, als ob in unseren Gleichungen x durch $l-x$, z durch $\delta - z$ ersetzt würde. Dabei bleibt y unverändert; eine electrostatische Ladung in der Richtung der y-Axe wird also durch die gleichzeitige Umkehrung der Magnetpole und der Hauptstromrichtung nicht geändert, was mit der Erfahrung in vollkommenem Einklange ist. Auf demselben Grunde sollte sich die Ladung in der z-Axe (als ein wirklicher Ruhezustand) auch gar nicht ändern; die Ersetzung aber von z durch $\delta - z$ in dem Ausdrucke für p ändert die Grösse der electromotorischen Kraft in der z-Axe, was unmöglich ist. Folglich muss diese electromotorische Kraft Null sein; mit anderen Worten, es muss:

$$\lambda_2 = 0 \quad \text{sein.}$$

Dann wird $\partial p / \partial z = 0$, und wir haben:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} x - \frac{\lambda_3}{\varkappa_1} \frac{p_1 - p_0}{l} y + \text{Const.}$$

Die Hall'sche electromotorische Kraft auf den Plattenrändern (bei $x = \text{Const.}$) beträgt:

$$\varepsilon = -\frac{\lambda_3}{\varkappa_1} \frac{p_1 - p_0}{l} b,$$

oder, da die Stärke des Hauptstromes angenähert:

$$J = \frac{p_1 - p_0}{\varkappa_1 l} b \delta, \quad \text{so ist:} \quad \varepsilon = -\lambda_3 \frac{J}{\delta}.$$

Setzen wir:

$$-\lambda_3 = RM,$$

worin R die Hall'sche „rotatory power" bedeutet, so finden wir das von Hall gefundene Gesetz:

$$R = \frac{\varepsilon \delta}{JM} = \text{Const.}$$

§ 6. Leiten wir nun einen Ausdruck für u ab, so haben wir:

$$u = \frac{1}{\varkappa_1} \frac{p_1 - p_0}{l}$$

in einem magnetischen Felde, und:

$$u = \frac{1}{\varkappa_0} \frac{p_1 - p_0}{l}$$

ausserhalb eines solchen. Durch das Magnetisiren geht also der Plattenwiderstand von:

$$w_0 = \frac{\varkappa_0 l}{b\delta} \quad \text{über in:} \quad w = \frac{\varkappa_1 l}{b\delta},$$

d. h. er ändert sich im Verhältnisse:

$$w_0 : w = \varkappa_0 : \varkappa_1.$$

Durch das Hall'sche Phänomen selbst wird also der Plattenwiderstand gar nicht geändert. Diese Folgerung der Theorie stimmt vollständig mit der Erfahrung überein.

Der Werth von $\varkappa_1$ ist bei uns unbestimmt geblieben. Da aber das Hall'sche Phänomen und die Widerstandsänderung durch eine und dieselbe Ursache hervorgerufen zu werden scheinen, so scheint es uns sehr wahrscheinlich, dass zwischen den Werthen $\varkappa_1 - \varkappa_0$ und R ein Zusammenhang vorhanden ist. Diese Thatsache muss der Experimentaluntersuchung unterworfen werden.

§ 7. Wir haben bisher den Fall einer zu den Kraftlinien senkrechten Platte betrachtet; jetzt wollen wir die Platte parallel diesen Linien annehmen und dabei zwei mögliche Fälle studiren.

a) Erster Fall: der Strom gehe in der z-Axe (x die Richtung der Breite, y die Dicke der Platte).

Dann ist:

$$u = v = 0,$$

und die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \lambda_2 w, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \lambda_1 w, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\varkappa_3 w, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Daraus finden wir:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{\lambda_1}{\varkappa_3} \frac{\partial p}{\partial z}, \qquad \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\lambda_2}{\varkappa_3} \frac{\partial p}{\partial z}.$$

und ganz dem Früheren analog:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} z + \frac{\lambda_1}{\varkappa_2} \frac{p_1 - p_0}{l} y + \frac{\lambda_2}{\varkappa_3} \frac{p_1 - p_0}{l} x + \text{Const.}$$

Die Formel scheint zu zeigen, dass in der Richtung der x-, resp. y-Axe Hall'sche electromotorische Kräfte auftreten: das ist aber unrichtig.

In der That: in seiner erwähnten Arbeit hat Lorentz folgendes Theorem festgestellt (p. 125): wenn wir in einem materiellen Systeme A Bewegungen haben und von diesem Systeme wie auch von allem, was in demselben geschieht, ein Spiegelbild in Bezug auf eine Ebene nehmen, so bekommen wir ein anderes System A', welches folgende Eigenschaft besitzt: ersetzt man das System A durch sein Bild A', so gehen in diesem letzten solche Bewegungen vor sich, die auch im A möglich sind. Lorentz zeigt ferner, dass dieses Theorem seine Gültigkeit auch in Bezug auf electromagnetische Erscheinungen behält, wenn man nur mit Ampère annimmt, dass ein Spiegelbild eines positiven magnetischen Poles ein negativer Pol ist — und beweist auf Grund des Hall'schen Phänomens, dass ein Metallstück genau dieselben Eigenschaften wie sein Bild besitzt, was man natürlich nicht von den Körpern sagen kann, die eine natürliche Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zeigen. Dieses Theorem wollen wir zu unserem Zweck benutzen. Nehmen wir ein reflectirtes Bild unserer Platte in Bezug auf eine der xz-Ebene parallele Ebene, und ersetzen wir die Platte durch dieses Bild. In diesem letzten sollen solche Bewegungen etc. stattfinden, die auch in der Platte selbst möglich sind. Es ist aber leicht zu sehen, dass, obgleich in beiden Fällen die Richtungen des Hauptstromes und der magnetischen Kraftlinien dieselben sind, die Richtungen der electromotorischen Kraft in der x-Axe gerade entgegengesetzt sind. In der Platte selbst kann diese electromotorische Kraft zwei umgekehrte Richtungen bei derselben Richtung des Hauptstromes und der magnetischen Kraftlinien nicht besitzen: folglich existirt genannte electromotorische Kraft gar nicht. Durch Reflexion der Platte in einer yz

parallelen Ebene lässt sich ferner beweisen, dass auch die electromotorische Kraft in der y-Axe unmöglich ist. Das bedeutet, dass die Glieder mit x und y im Ausdrucke für p gleich 0 sein müssen, oder es muss sein:

$$\lambda_1 = 0 \text{ und } \lambda_2 = 0.$$

Dann ist:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} z, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$

und im magnetischen Felde haben wir nur einfache Widerstandsänderung im Verhältnisse:

$$\varkappa_0 : \varkappa_3.$$

§ 8. Betrachten wir den zweiten der oben erwähnten Fälle.

b) Der Hauptstrom ist nach der x-Axe gerichtet, d. h. normal zu den Kraftlinien (die Richtung der y-Axe ist die Dicke, die der z-Axe die Breite, die der x-Axe die Länge der Platte).

Die Bewegungsgleichungen werden dieselbe Form besitzen, wie im § 4. Wir werden daher für p denselben Ausdruck bekommen und können ebenso wie früher beweisen, dass $\lambda_2 = 0$ sein muss. Für die Hall'sche electromotorische Kraft in der Richtung der Plattendicke erhalten wir offenbar einen neuen Ausdruck, nämlich:

$$\varepsilon' = -\lambda_3 \frac{J}{b};$$

setzen wir $\lambda_3 = -R'M$, so haben wir:

$$R' = \frac{\varepsilon' b}{JM} \quad \text{statt des früheren Ausdruckes:} \quad R = \frac{\varepsilon \delta}{JM}.$$

§ 9. Wir wollen einige Schlüsse über den Werth von λ_3 machen.

Es wurde oben bemerkt, dass die Richtung des Vectors λ für einen gegebenen äolotropen Körper eine vollständig bestimmte Richtung ist: in unserer Platte ist die Aeolotropie durch das magnetische Feld verursacht; die Richtung des Vectors λ ist durch Aeolotropie bestimmt: folglich muss die Richtung von λ durch die Richtung der Kraftlinien bestimmt

sein. Bringt man unsere Platte aus der Lage (a) in die Lage (b), so wird dadurch im magnetischen Felde nichts geändert; es ist daraus klar, dass durch ein solches Drehen der Platte die Richtung des Vectors λ unverändert geblieben sein muss (seine Grösse könnte geändert sein). Wenn also zwei Componenten von λ in der Richtung von zwei beliebigen Axen, d. h. λ_1 und λ_2 bei der Lage (a) gleich 0 wurden, so muss das auch bei der Lage (b) der Fall sein, oder $\lambda_3 = \lambda$, und der Vector λ fällt mit einer der Axen x, y, z zusammen.

Der Vector λ ist also entweder nach den Kraftlinien des Feldes oder senkrecht dazu gerichtet.

Ferner, steht die Platte in der Lage des § 4, oder in der Lage des § 8, so ist die Grösse der magnetischen Kraft in einem Punkte der Platte streng genommen verschieden; falls aber die Platte aus einem diamagnetischen oder schwach magnetischen Metall besteht, so kann man diese Verschiedenheit ausser Acht lassen. In diesem Falle muss λ_3 denselben Werth behalten, unabhängig von der Plattenlage; daraus schliessen wir, dass R' sehr nahe gleich R sein muss. Die Untersuchungen von v. Ettingshausen[1]) haben das für Wismuth bewiesen.

§ 10. Zum Schlusse sei es mir gestattet, einige Bemerkungen über die Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Metalle in einem magnetischen Felde auszusprechen.

Die Hypothese, dass die Metalle im magnetischen Felde äolotrop werden, stimmt nicht nur mit den Versuchsergebnissen überein, sondern hat uns auch zur Ableitung des Hall'schen Phänomens auf theoretischem Wege geführt. Es scheint daher höchst wahrscheinlich, dass auch die Aenderungen mehrerer anderer physikalischen Eigenschaften der Metalle beim Magnetisiren sich aus derselben Hypothese erklären oder sogar voraussagen lassen.

Es ergeben sich als mehr oder weniger wahrscheinlich folgende Erscheinungen.

---

1) v. Ettingshausen und Nernst l. c.

1) Da das Hall'sche Phänomen bei allen Metallen beobachtet worden ist, so ist auch die Widerstandsänderung beim Magnetisiren bei allen Metallen zu erwarten; für Eisen, Nickel, Cobalt, Wismuth, Tellur und Antimon ist das schon bewiesen.

2) Zwischen dieser Aenderung und der Hall'schen „rotatory power" muss ein Zusammenhang vorhanden sein.

3) Als directe Folgerung der Aeolotropie muss in den Metallen auch ihre Wärmeleitungsfähigkeit beim Magnetisiren geändert werden. Diese Erscheinung ist bisher noch nicht festgestellt; man versuchte nur Eisen und Nickel, und die Resultate verschiedener Beobachter sind verschieden; nach einigen existirt eine solche Aenderung, nach anderen nicht. Da die Widerstandsänderung und das Hall'sche Phänomen beim Eisen viel schwächer sind, wie z. B. bei Bi, Te, Sb, Ni, so muss das Eisen auch eine nur schwache Aeolotropie besitzen.

Die Untersuchungen über die Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit müssen daher besonders auf Wismuth oder Nickel gerichtet werden.

4) Der Einfluss des magnetischen Feldes auf die thermoelectrischen Eigenschaften der Metalle ist einigermassen nur für Eisen und theils für Nickel untersucht worden; im Wismuth oder Tellur sollte ein solcher Einfluss auch erscheinen.

5) Da die Bewegungsgleichungen für die Wärme und die Electricität der Form nach ganz ähnlich sind, so ist wahrscheinlich auch eine Wärmeerscheinung, die dem electrischen Hall'schen Phänomen ganz analog wäre, d. h. ein Auftreten einer Temperaturdifferenz auf den Rändern einer Metallplatte, durch welche eine Wärmestrom fliesst. Auf die Wahrscheinlichkeit eines solchen Phänomens hatte schon lange Thomson und in der letzten Zeit auch Boltzmann hingewiesen.

6) Von den zwei von v. Ettingshausen und Nernst[1]) entdeckten „thermomagnetischen" Wirkungen des Magnetismus,

---

1) v. Ettingshausen und Nernst, Wied. Ann. **29.** p. 343—347. 1886.

einer transversalen, einer anderen longitudinalen scheint die erste ein dem Hall'schen electrischen analoges Wärmephänomen zu sein, die andere die einfache Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit des Wismuths beim Magnetisiren; die letzte Annahme machen die Verff. nicht, die erste aber verwerfen sie direct. Nur die weiteren Untersuchungen können diesen sehr wichtigen und interessanten Umstand erklären.

Die erwähnte Reihe von Fragen soll demnächst den Zweck meiner Experimentaluntersuchungen bilden.

Strassburg i/E., Januar 1887.

IV. *Messung der electromotorischen Kraft des electrischen Lichtbogens, II.;* *von Viktor v. Lang.*

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. II. Abth. vom 13. Jan. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Ich habe vor einiger Zeit[1]) eine Methode angegeben, nach welcher der Widerstand einer Leitung gemessen werden kann, auch während ein Strom in derselben circulirt. Diese Methode habe ich dann angewandt, um die electromotorische Kraft eines von Kohlenspitzen gebildeten Lichtbogens zu bestimmen. Ein derartiger, am 8. April 1885 ausgeführter Versuch ergab für diese Gegenkraft die Grösse von 39 V. Natürlich fühlte ich das Bedürfniss, diesen einmaligen Versuch zu wiederholen und womöglich auch den Lichtbogen zwischen Metallspitzen zu untersuchen.

In der That habe ich diesen Versuch, trotz seiner Umständlichkeit, am 25. Juni 1885 wiederholt und dabei auch Electroden aus Kupfer untersucht.

Die Anordnung des zweiten Versuchs war genau die-

1) V. v. Lang, Wien. Ber. **91.** II. p. 844. 1885; Wied. Ann. **26.** p. 145. 1885.

selbe, wie die des ersten, nur wurden diesmal 64 Bunsenelemente angewandt, und zur Ersetzung der Lichter standen jetzt Widerstände zur Verfügung, die aus spiralig in Luft ausgespanntem Neusilberdrahte von 1,6 mm Durchmesser bestanden. Auch die Herren Professoren K. und F. Exner und Dr. Lecher hatten wieder die Güte, mir dieselbe Hülfe zu leisten, wie das erste mal.

Die einzelnen Messungen zerfallen in solche, die mit den Kohlenspitzen, mit Kupferspitzen und mit den dafür eingeschalteten Widerständen ausgeführt wurden. Diese Beobachtungen wurden in keiner bestimmten Ordnung, sondern durcheinander vorgenommen.

Ich beginne mit den Messungen, wo statt der beiden electrischen Lichter beiderseits gleiche Widerstände eingeschaltet waren, deren beiläufiger Werth in der zweiten Columne der nachfolgenden Uebersicht angegeben ist.

Nr.		I	W	
1	11 S.-E.	3,62 A.	7,82 Ω	+72
2	7	4,76	5,94	32
11	7	4,68	5,66	− 5
12	7	3,95	6,60	+ 2
13	11	3,45	7,32	−10
14	11	3,39	7,44	9
15	11	3,45	7,35	7
18	5	5,63	4,86	4
19	3	7,30	3,75	22
20	2	8,57	3,38	14
23	2	8,93	3,35	6
24	3	7,48	3,77	14
25	4	6,28	4,37	10

Die erste Columne gibt die Ordnungszahl der Beobachtung, die dritte die beobachtete Stromstärke I und die vierte den beobachteten Gesammtwiderstand W. Letzterer muss eine lineare Function der reciproken Stromstärke sein, wenn die electromotorische Kraft der Batterie constant bleibt. Das constante Glied der linearen Function ist gleich dem Widerstande der Leitung von den beiden äquipotentialen Punkten A, B bis zur Messbrücke. Dieser Widerstand war beiläufig 0,89 Ω, sodass das Mittel aus den vorstehenden Zahlen die Formel gibt:

$$W = \frac{22{,}56}{I} + 0{,}89.$$

Berechnet man nach dieser Formel die den angegebenen Stromstärken entsprechenden Gesammtwiderstände und zieht die so berechneten Werthe von den beobachteten ab, so erhält man die in der fünften Columne bemerkten Differenzen in Einheiten der zweiten Decimale.

Was die Beobachtungen mit Kohlenspitzen betrifft, so wurden hierzu dieselben Kohlen von 5 mm Durchmesser wie das erste mal benutzt und folgende Werthe von I und W' erhalten.

Nr.	I	W	W	$2(W-W')$	D
3	3,46 *A*	2,65 Ω	7,29 Ω	9,28 Ω	32,11 *V*
4	4,44	1,67	5,95	8,56	38,01
5	4,36	1,53	6,04	9,02	39,33
6	4,71	1,53	5,66	8,26	38,90
7	4,13	1,70	6,34	9,28	38,33
8	3,82	1,81	6,79	9,96	38,05
9	3,60	2,32	7,15	9,66	34,78
10	4,00	2,10	6,62	9,04	36,16
				Mittel	36,96

Die vierte Columne der vorstehenden Tabelle enthält den nach der Formel (1) berechneten Gesammtwiderstand, wie er der beobachteten Stromstärke entsprechen würde; subtrahirt man hiervon den wirklich beobachteten Widerstand und multiplicirt mit 2, so erhält man die Zahlen der fünften Columne. Diese Zahlen geben schliesslich, mit der Stromstärke multiplicirt (sechste Columne) die gesuchte electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens, welche im Mittel 37,0 V. beträgt.

Das Ergebniss dieses Versuches ist also recht befriedigend und die Uebereinstimmung mit dem Resultate des ersten Versuchs, welcher eine electromotorische Gegenkraft von 39 V. ergab, besser, als erwartet werden konnte. Ja, die Uebereinstimmung wird noch grösser, wenn man den ersten Versuch auf dieselbe Weise berechnet, wie es bei dem vorliegenden Versuch geschah, und sich nicht damit begnügt, nur das Mittel der Beobachtungen zur Berechnung der electromotorischen Kraft zu benutzen, was für die Zwecke, welche ich in meiner ersten Abhandlung verfolgte, wohl genügend war. Die genauere Rechnung gibt nämlich für den Gesammtwiderstand die Formel:

$$W = \frac{22{,}41}{I} + 0{,}89,$$

und für die 13 Beobachtungen mit den Kohlenlichtern:

I	*7,21	4,27	4,27	4,49	4,27	4,14	4,49	*8,21	4,49	*3,46	4,27	4,27 A
E	31,08	38,24	38,24	36,19	36,30	38,25	36,51	31,53	36,19	51,00	35,70	34,07 V

Mittel 36,94

Dieses Mittel stimmt also vollkommen genau mit dem der zweiten Versuchsreihe überein. Würde man bei Bildung des Mittels die drei mit einem Sternchen bezeichneten Beobachtungen nicht berücksichtigen, wie dies in meiner ersten Abhandlung geschah, so würde das Mittel noch immer 36,64 betragen. Die electromotorische Kraft dürfte also für die von mir benutzte Kohle mit 5 mm Durchmesser und bei einer mittleren Stromstärke von 4,3 A nahezu 37 Volt betragen.

II. Ich komme nun zu den Beobachtungen mit den Kupferstäben, welche ebenfalls 5 mm Durchmesser hatten. Da nach Edlund's Untersuchungen für Kupfer von vornherein eine kleinere electromotorische Gegenkraft zu erwarten stand, so hoffte ich, dass die Beobachtungen mit den Kupferlichtern leichter auszuführen sein würden, als mit den Kohlenlichtern. Allein es zeigte sich das Gegentheil; es hatte grosse Schwierigkeit, die beiden Kupferlichter gleichzeitig zum ruhigen Brennen zu bringen, sodass im ganzen nur vier solche Beobachtungen angestellt werden konnten.

Diese sind:

Nr.	I	W	W'	$2(W-W')$	D
16	8,89 A	1,69 Ω	3,41 Ω	3,44 Ω	30,58 V
17	8,40	2,23	3,57	2,68	22,50
21	7,48	1,90	3,91	4,02	30,07
22	5,82	2,42	4,76	4,68	27,24
				Mittel	27,60

Wir erhalten also für die electromotorische Gegenkraft des Kupferbogens den Betrag von 27,6 V., und es ist das Verhältniss dieser Kraft zu der des Kohlenbogens gleich 0,75.

Edlund[1]) hat, indem er den Widerstand des Licht-

1) Edlund, Pogg. Ann. **133.** p. 353. 1868.

bogens bei verschiedenen Längen mass, folgende electromotorische Gegenkräfte, in willkürlicher Einheit ausgedrückt, erhalten:

$D = 5{,}15$ harte Kohle,
5,48 Batteriekohle,
4,58 Kupfer,
2,86 Messing mit 37 Proc. Zn,
2,50 Silber mit 10 Proc. Cu,

Das Verhältniss von Kupfer zu Kohle wird also nach Edlund 0,84—0,89, was von dem oben gefundenen Werthe nicht allzusehr abweicht.

III. Edlund[1]) hat es bei Besprechung der von mir befolgten Methode als wünschenswerth bezeichnet, dass die electromotorische Gegenkraft für dieselben Kohlenspitzen auch nach seiner ursprünglichen Methode durch Variation der Länge des Lichtbogens ermittelt werde. Eine Differenz in den Resultaten beider Methoden würde nämlich auf einen sogenannten Uebergangswiderstand des Lichtbogens schliessen lassen.

Ich habe deshalb auch solche Versuche ausgeführt und dazu den Strom einer Gramme-Maschine kleinster Gattung, die durch einen einpferdigen Gasmotor in Bewegung gesetzt wird, benutzt. Die Kohlenspitzen wurden durch dieselbe Regulirungsvorrichtung wie früher in constanter Entfernung gehalten, indem eine Linse das Bild des Lichtbogens auf die Wand projicirte. Die Entfernung der Spitzen wurde dagegen meist durch flache Keile bestimmt, die zwischen sie hineingesenkt wurden, und es hatte Prof. F. Exner die Güte, diese Messungen, welche der Natur der Sache nach nicht sehr genau sein können, auszuführen.

Von den beiden Kohlenspitzen führten Drähte zu einem Voltameter, bestehend aus einer Tangentenbussole mit ungefähr 75 Windungen und vorgelegtem grösseren Widerstande. Die Ablesung dieses Instrumentes wurde von Dr. E. Lecher besorgt.

---

1) Edlund, Wied. Ann. 26. p. 520. 1885.

Die Stromstärke wurde von mir an der schon früher gebrauchten Tangentenbussole gemessen, welche nach der im April 1855 ausgeführten Messung mit einer Dämpfung versehen worden war. Als dämpfende Flüssigkeit wurde Vaselinöl (Paraff. liqu. Pharm. Germ. II) verwandt, auf welches ich durch Prof. S. Exner aufmerksam gemacht worden war, und das sich in der That für Dämpfungszwecke wegen seiner Unveränderlichkeit als vorzüglich erweist.

Zur Aenderung der Stromstärke wurden die beiden früher erwähnten Widerstände aus Neusilberdraht benutzt.

Trotzdem nun alle Sorgfalt angewandt wurde, so stimmen die Beobachtungsreihen von verschiedenen Tagen nicht sehr gut untereinander. Es wurden im ganzen an fünf Tagen zwischen Februar und Juli des Jahres 1886 Messungen ausgeführt, die Resultate der einzelnen Tage schwanken aber zwischen 32 und 36 V. für die Gegenkraft des Kohlenlichtes. Bei dieser geringen Uebereinstimmung will ich daher gar nicht die einzelnen Messungen mittheilen, sondern nur das Resultat aus der Berechnung sämmtlicher brauchbarer Beobachtungen. Die Rechnung geschah mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach der Formel:

$$p = a + bli,$$

wo p der beobachtete Potentialunterschied der beiden Kohlenspitzen in Volt., l deren Entfernung in Millimeter und i die Stromstärke in Ampères bedeutet. Bei Aufstellung dieser Formel ist natürlich angenommen, dass die Constante b unabhängig sei von der Stromstärke. Bei den geringen Aenderungen in der Stromstärke, welche bei vorliegenden Versuchen stattfinden, kann diese Constanz der Grösse b wohl angenommen werden, wenn dies auch nicht mehr für weitere Grenzen der Stromstärke gelten sollte.

Die Constante a ist die gesuchte electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens.

Ich bemerke noch, dass bei der Rechnung die Beobachtungen der einzelnen Tage mit Hinweglassung ganz abweichender zuerst in einzelne Gruppen abgetheilt und innerhalb derselben durch Mittelnahme zu Normalbeobachtungen ver-

einigt wurden. Mit diesen Normalörtern wurde erst die Rechnung ausgeführt.

Es wurden nun an den fünf Beobachtungstagen im ganzen 71 Messungen ausgeführt, und von diesen 58 zu 15 Normalbeobachtungen vereinigt. Die Rechnung gab:

$$a = 35{,}07 \pm 1{,}34 \ V, \qquad b = 1{,}32 \pm 0{,}11 \ \Omega.$$

Es gibt also diese Methode um 2 V weniger, als die frühere. Die Stromstärke ist allerdings nicht ganz die gleiche, ist aber bei der zweiten Methode doch unbedeutend höher (zwischen 4,0 und 5,4 A). Der Abstand der beiden Kohlenspitzen variirte zwischen 0,4 und 2,5 mm.

IV. Nach der zuletzt befolgten Methode von Edlund habe ich die electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens auch bei Metallen zu bestimmen versucht. Es fallen diese Versuche der Zeit nach zwischen die früher beschriebenen Messungen an den Kohlenspitzen. Bei den schwerer schmelzbaren Metallen hatte die Anwendung von Edlund's Methode keine besonderen Schwierigkeiten, bei leichter schmelzbaren gelang es mir aber nur, mit Cadmium und Zink brauchbare Resultate zu erhalten. Die Messung der Entfernung der Spitzen ist freilich immer schwierig, da sehr oft der Lichtbogen sich nicht an den äussersten Enden bildet.

An den Ablesungen bei diesen Versuchen betheiligte sich auch Dr. P. Czermak.

Die Ergebnisse der Messungen werde ich in derselben Form wie vorher bei der Kohle wiedergeben. Ich bemerke noch, dass sämmtliche Metalle in Form von Drähten von ebenfalls 5 mm Durchmesser angewandt wurden.

Platin. Es wurden an drei verschiedenen Tagen vier Beobachtungsreihen mit 61 Messungen ausgeführt. Davon wurden 56 zu 15 Normalörtern vereinigt der Rechnung zu Grunde gelegt. Dieselbe gab:

$$a = 27{,}41 \pm 1{,}16 \ V, \qquad b = 1{,}49 \pm 0{,}19 \ \Omega.$$

Die Stromstärke variirte zwischen 0,3 und 5,5 A, die Entfernung der Spitzen zwischen 0,3 und 3,2 mm. Während der kurzen Dauer der Versuche konnte nur am negativen

Pol eine Längenabnahme des Drahtes constatirt werden, der positive Pol war dagegen der heissere.

Eisen. Zwei Beobachtungsreihen mit 43 Messungen gaben 40 brauchbare Beobachtungen in acht Gruppen eingetheilt. Die Rechnung gab:

$$a = 25{,}03 \pm 2{,}16\ V, \qquad b = 0{,}70 \pm 0{,}06\ \Omega.$$

Die Stromstärke variirte zwischen 2,6 und 5,9 A und Spitzenentfernung zwischen 0,5 und 3,5 mm. Beide Pole brennen ziemlich gleich langsam ab.

Nickel. 21 Beobachtungen an zwei verschiedenen Tagen angestellt, gaben mit Ausschluss von zwei Messungen neun Normalbeobachtungen und das Rechnungsresultat:

$$a = 26{,}18 \pm 2{,}95\ V, \qquad b = 0{,}77 \pm 0{,}13\ \Omega.$$

Hierbei war die Stromstärke ziemlich constant gleich 4,5 A, während die Entfernung der Spitzen beträchtlich zwischen 1,6 und 7,3 mm variirte. Verkürzung der Drähte durch Abbrennen konnte nicht beobachtet werden, doch glüht der positive Pol sehr stark.

Kupfer. Aus zwei Beobachtungsreihen mit 45 Messnngen wurde nur eine Messung ausgeschieden und zehn Normalbeobachtungen gebildet. Diese gaben:

$$23{,}86 \pm 1{,}33\ V, \qquad 0{,}67 \pm 0{,}04\ \Omega.$$

Die Stromstärke war zwischen 4,1 und 5,2 A. Die Spitzenentfernung zwischen 0,6 und 7,0 mm.

Silber. Drei Beobachtungsreihen mit 45 Einzelbeobachtungen gaben mit Hinweglassung dreier Messungen 13 Normalörter und für die Constanten die Werthe:

$$a = 15{,}23 \pm 0{,}45\ V, \qquad b = 0{,}96 \pm 0{,}06\ \Omega.$$

Die Stromstärke variirte zwischen 3,7 und 5,1 A. Die Entfernung der Spitzen zwischen 0,3 und 7,5 mm.

Zink. An zwei verschiedenen Tagen wurden im ganzen 42 Beobachtungen angestellt, von diesen eine verworfen und die übrigen in zehn Gruppen abgetheilt.

$$a = 19{,}86 \pm 2{,}27\ V, \qquad b = 0{,}56 \pm 0{,}28\ \Omega.$$

Die Variationen der Stromstärke lagen zwischen 2,6 und 4,3 A, die der Spitzenentfernung zwischen 0,5 und 4,0 mm. Bei der ersten Versuchsreihe nahm die Drahtlänge, die an beiden Polen 285 mm betrug, am negativen Pol bis auf 258, am positiven Pol bis auf 93 mm ab. Natürlich war der grösste Theil des Drahtes abgeschmolzen, nicht abgebrannt.

Cadmium. Es wurden zwei Versuchsreihen mit 57 Beobachtungen ausgeführt, davon wurden fünf verworfen und die übrigen 52 Beobachtungen zu neun Normalörtern vereinigt. Die Rechnung gab:

$$a = 10{,}28 \pm 3{,}38\ V, \qquad b = 2{,}56 \pm 1{,}27\ \Omega.$$

Die Werthe der Stromstärke lagen zwischen 2,5 und 3,5 A, die der Spitzenentfernung zwischen 0,4 und 1,7 mm. Die Längen der Poldrähte waren vor der ersten Versuchsreihe 275 mm, nach derselben 215 und 235 mm.

Dem Vorhergehenden zufolge sehen wir also, dass bei den Metallen der Werth der electromotorischen Gegenkraft des Lichtbogens sehr verschieden ausfällt. Auch lässt sich nicht verkennen, dass dieser Werth für die schwerer schmelzbaren höher ist, wie für die leichter schmelzbaren. Im Einklange damit zeigt die unschmelzbare Kohle den höchsten Werth der Gegenkraft.

Die Uebereinstimmung zwischen Schmelzpunkt und Gegenkraft ist nur für das Silber sehr schlecht, welches seinem Schmelzpunkte zufolge eine viel höhere electromotorische Kraft des Lichtbogens zeigen sollte.

Nachdem aber neuere Untersuchungen[1]) lehren, dass diese Gegenkraft auch von der Dicke der angewandten Electroden abhängt, und diese ja bei jedem Metalle verschieden sein kann, so ist es möglich, dass gerade durch die Anwendung gleich dicker Electroden jene Uebereinstimmung zwischen Schmelzpunkt und Gegenkraft verdeckt wird.

Phys. Cabinet der Univ. Wien.

1) S. B. Nebel, Rep. d. Phys. von Exner. 22. p. 527. 1886.

V. *Ueber die Beziehungen der electrischen Grössen und den Nutzeffect von Secundärelementen; von Wilhelm Häberlein.*

(Hierzu Taf. III Fig. 16–22.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch begann ich im Januar vorigen Jahres im electrotechnischen Institut der königl. technischen Hochschule zu Hannover eine Untersuchung über Secundärelemente, in denen Bleisuperoxyd und Blei als Electroden fungiren. Bei den Versuchen beabsichtigte ich, folgende Grössen mit möglichster Genauigkeit zu messen:

1) die Stromintensität,

2) die Potentialdifferenz der offenen Säule (electromotorische Kraft),

3) die Potentialdifferenz der geschlossenen Säule (Klemmspannung),

4) den inneren Widerstand.

Um diese Grössen jederzeit ohne Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit schnell hintereinander messen zu können, traf ich folgende, eigens zum Zweck dieser Untersuchungen hergestellte und in Fig. 16 schematisch wiedergegebene Versuchsanordnung. Das zu untersuchende Element befindet sich bei A_1, während der Stromkreis von A_2 nur zur bequemen Formirung von Elementen dient, die Leitung der primären Stromquelle (eine im Hauptlaboratorium befindliche Accumulatorenbatterie) führt zu den Quecksilbernäpfen a und b; ein kleiner Compass (p) lässt stets die Stromrichtung erkennen. Mittelst der weiteren Quecksilbernäpfe c, d und passend eingelegter Kupferbügel lässt sich die Ladung, resp. Entladung, in sehr einfacher Weise vornehmen; R_3 und R_4 sind Rheostaten, mittelst deren die Stromintensitäten beliebig variirt werden können. Bei C befindet sich ein Commutator, der zur Ermittelung des beiderseitigen Ausschlages vor das Galvanometer gesetzt ist.

Die Stromintensität von A_2 wurde an einem in Serien geschalteten Strommesser von Ayrton und Perry abgelesen.

Die Stromintensität von A_1 wurde mit dem Spiegelgalvanometer gemessen, welches sich im Nebenschluss zur Hauptleitung befindet, wenn die Verbindung bei J hergestellt ist.

Es ist in Fig. 17:

$$i = J \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Die Potentialdifferenzen des offenen wie des geschlossenen Elements wurden mittelst desselben Galvanometers nach dem Ohm'schen Gesetz bestimmt, wenn die Verbindung bei E hergestellt war. Es ist nach Fig. 18:

$$e = (w_i + W)\, i.$$

Da der innere Widerstand des Elementes w_i in allen Fällen nur etwa 0,1 und W etwa 3000 Ohm betrug, so konnten die Potentialdifferenzen mit genügender Genauigkeit gleich $W.i$ gesetzt werden.

Das Spiegelgalvanometer war gut gedämpft und hatte 190 Windungen von 0,81 Ohm Widerstand. Die Zuleitung sowohl für Spannungs- als Strommessung hatte 0,39 Ohm, und der Scalenabstand betrug 1,5 m. Wegen der erforderlichen Correction auf Bogen etc. wurde die Scala auf Proportionalität mit dem Ausschlage calibrirt, indem eine Stromquelle von constanter electromotorischer Kraft (Accumulatorenbatterie) durch sehr hohe Widerstände von verschiedener Grösse geschlossen wurde. Die Widerstände der beiden Neusilberrheostaten R_1 und R_2 wurden in folgender Weise nach den Temperaturänderungen[1]) corrigirt.

Der Temperaturcoëfficient der betreffenden Neusilbersorte ist 0,0003. Um den Widerstand W von einer Temperatur t_W auf eine Temperatur von 20° zu reduciren, hat man:

$$W_{20^\circ} = W + W(20 - t_W)\, 0{,}0003.$$

Da nun der Ausschlag mit genügender Genauigkeit proportional $1/W$ gesetzt werden kann, so ergibt sich der Ausschlag für 20° zu:

$$\alpha_{20} = \alpha - \alpha\,(20 - t_W)\, 0{,}0003 \quad \text{(Formel 1)}.$$

1) Vgl. W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Ferner ist wegen der veränderlichen Temperatur des Abzweigungswiderstandes w eine Correction anzubringen; derselbe ist, um Temperaturänderungen durch den Strom selbst zu vermeiden, aus einem Streifen Nickelinblech von 2500 mm Länge, ppr. 20 mm Breite und 0,1 mm Dicke hergestellt. Da mir seinerzeit keine Angabe über den Temperaturcoëfficienten dieses Nickelinblechs vorlag, so habe ich eine Anzahl von Bestimmungen vorgenommen, die als Mittelwerth 0,0002 ergaben; es ist mithin:

$$w_{20} = w + w\,(20 - t_w)\,0{,}0002.$$

Da nun $i = J\,(w/(w + W))$ und W im Verhältniss zu w sehr gross ist, so kann man α mit genügender Genauigkeit proportional w setzen, folglich ist:

$$\alpha_{20} = \alpha + \alpha\,(20 - t_w)\,0{,}0002 \text{ (Formel 2).}$$

Für die Correctionsgrössen:

$$\alpha\,(20 - t_W)\,0{,}0003 \text{ und } \alpha\,(20 - t_w)\,0{,}0002$$

berechnete ich mir unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturen und verschiedener Ausschläge einfache und übersichtliche Tabellen.

Die Schwankungen der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, sowie etwaige zufällige locale magnetische Einflüsse auf das Galvanometer eliminirte ich nach einem von W. Kohlrausch angegebenen Verfahren[1]), bei dem ein Thermoelement in folgender Weise benutzt wurde. Ein Neusilberdraht wurde mit Kupferdrähten hart zusammengelöthet und die freien Enden der letzteren mit dem Galvanometer durch die Quecksilbernäpfe bei Th (Fig. 16) in Verbindung gesetzt; um einen passenden Ausschlag zu erhalten, wurde noch ein kleiner Widerstand w_1 in die Leitung eingesetzt. Die eine Löthstelle wurde in den Dampf von siedendem Wasser, die andere in Wasser von der Zimmertemperatur getaucht; die Temperatur der kälteren Löthstelle t_0 las ich an einem in das Wasser getauchten Thermometer bis auf 0,01° genau ab; die Temperatur der heissen Löthstelle berechnete ich aus dem zeitweiligen Barometerstande b und der Temperatur t_b des Barometers.

---

1) W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Als Strometalon wird dann derjenige Strom benutzt, der bei einer Temperaturdifferenz $T - t = 80^0$ entstehen würde, wenn die Temperatur in der ganzen Leitung gleich 20° C. wäre.

Um den einer beobachteten Temperaturdifferenz $T - t$ gemessenen Ausschlag ϑ auf $T - t = 80^0$ zu reduciren, wurde das Thermoelement bei möglichst verschiedenen Temperaturen der kalten Löthstelle empirisch graduirt. Um den Leitungswiderstand im Thermostromkreise auf die Temperatur von 20° zu reduciren, verfuhr ich in folgender Weise.

Die Messung der Widerstände (Fig. 19) ergab:

$$w_e = 0{,}10; \quad w_1 = 2{,}07; \quad w_2 = 0{,}81.$$

Da w_e in geheiztem und in ungeheiztem Zustande keinen merklich verschiedenen Werth gab, konnte es unbedenklich als constant in die Rechnung eingeführt werden. Der Temperaturcoëfficient von w_1 beträgt 0,000 315, und derjenige von w_2 beträgt 0,004. Der Gesammtwiderstand des Thermostromkreises ist:

$$w = w_e + w_1 + w_2 = 2{,}98 \text{ Ohm};$$

um denselben hinsichtlich der Temperaturen t_1 und t_2 auf 20° zu reduciren, hat man:

$$w_{20} = w + (20 - t_1)\, 0{,}000\,315\, w_1 + (20 - t_2)\, 0{,}004 \,.\, w_2.$$

Dafür kann man mit hinreichender Genauigkeit setzen:

$$w_{20} = w + 0{,}000\,218\, \{120 - (t_1 + 5\, t_2)\}\, w.$$

Da nun ϑ dem Gesammtwiderstande umgekehrt proportional ist, so ergibt sich:

$$\vartheta_{20} = \vartheta - 0{,}000\,218\, \{120 - (t_1 + 5\, t_2)\}\, \vartheta \quad \text{(Formel 3)}.$$

Der Bequemlichkeit wegen berechnete ich auch hierfür eine einfache und übersichtliche Tabelle für verschiedene Temperaturen t_1 und t_2 bei einer mittleren Temperaturdifferenz.

Zur Aichung des Galvanometers diente das Silbervoltameter (Fig. 20).

Die Intensität des Thermostromes sei s, der Ausschlag für s sei ϑ und derjenige für i sei α. Die Bezeichnungen

sollen bei der Aichung den Index 0 und bei der Messung den Index 1 erhalten. Der Hauptstrom, welcher bei der Messung gesucht wird, wird bei der Aichung aus dem electrochemischen Aequivalent des Silbers berechnet. Nach den neuesten Untersuchungen von F. und W. Kohlrausch[1]) scheidet der Strom von 1 Amp. in 1 Sec. 1,1183 mg Ag aus. Es gelten die Beziehungen:

$$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W_0}, \qquad s = c_0 \cdot \vartheta_0 = \frac{i_0 \vartheta_0}{\alpha_0} = J_0 \frac{w}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}.$$

c_0 ist in beiden Fällen dieselbe Galvanometerfunction, die unbekannt bleiben darf, weil sie wieder fortfällt.

Setzen wir:

$$\frac{s}{w} = \frac{J_0}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = C,$$

so ist C der Reductionsfactor des Galvanometers für Strommessung, und verschiedene Aichungen ergaben als Mittelwerth:

$$C = 0{,}000\,646\,7.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1 = J_1 \frac{w}{w + W_1}, \qquad s = c_1 \cdot \vartheta_1 = \frac{i_1 \cdot \vartheta_1}{\alpha_1} = J_1 \frac{w}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1},$$

$$\frac{s}{w} = \frac{J_1}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = C.$$

Da s dasselbe geblieben ist, so ist auch C noch dasselbe, und es ist:

$$J_1 = C(w + W_1) \frac{\alpha_1}{\vartheta_1}.$$

Da der zur Spannungsmessung dienende Strom so klein ist, dass selbst bei mehrstündigem Durchgange durch das Voltameter noch keine genügende Menge Silber niedergeschlagen würde, um eine zuverlässige Wägung auszuführen, so musste auch hier das Galvanometer in einen Nebenschluss gesetzt werden, der von einem ganz genau bekannten Widerstande abgezweigt war; als solcher diente hier eine Siemens'sche Normaleinheit von bekanntem Temperaturcoëfficienten. Es ist hier (Fig. 20):

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. **27**. p. 1. 1886.

$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0$ und $s = c_0 \cdot \vartheta_0$, $\frac{i_0}{s} = \frac{\alpha_0}{\vartheta_0}$ oder $s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}$.

Setzen wir nun:

$$s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = R,$$

so ist R der Reductionsfactor für die Spannungsmessung.

Da J_0 wieder mit dem Ag-Voltameter bestimmt ist, so ist auch:

$$i_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W} \quad \text{bekannt.}$$

Die Correctionen wegen der Temperatur u. s. w. sind dieselben, wie bei der Stromaichung, nur tritt an die Stelle der Correction für den Nebenschluss w die entsprechende Correction für die Normaleinheit. Aus verschiedenen Aichungen ergab sich der Mittelwerth:

$$R = 0{,}000\,318\,2.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1$ und $s = c_1 \cdot \vartheta_1$, und hieraus: $s = i_1 \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = R$.

Da s dasselbe ist, so ist auch R dasselbe geblieben, mithin ist:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 \cdot W'.$$

Die Messungen der Stromstärke sowohl, als auch der Spannung habe ich dann noch in der Weise vereinfacht, dass ich den Rheostatenwiderstand bei den einzelnen Versuchen so wählte, dass einem Ausschlage von 100 Scalentheilen ein Strom von J Amp., resp. eine Spannung von k Volt entspricht. Zu diesem Zwecke heizte ich vor Beginn eines jeden Versuches das Thermoelement und machte eine genaue Ablesung folgender Grössen:

$$b,\ t_b,\ t_w,\ t_2,\ t_W,\ t_1,\ t_\vartheta \text{ und } \vartheta.$$

Dann wurde ϑ auf $T - t_\vartheta = 80^0$ und nach Formel (3) auf $t_1 = t_2 = 20^0$ reducirt, ferner α wegen t_W nach Formel (2) vergrössert.

Aus der Relation: $J_1 = C\,(w + W_1)\,\frac{\alpha_1}{\vartheta_1}$ folgt:

$$W_1 = \frac{J_1}{C} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - w.$$

Von diesem Werthe ist noch der Widerstand von Galvanometer plus Zuleitung in Abzug zu bringen; da $w = 0{,}5$ Ohm ist, so sind:

$$\frac{J_1}{C}\frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1{,}7 \text{ Ohm}$$

im Rheostaten R_1 zu stöpseln, damit einem Ausschlage von α_1 Scalentheilen ein Strom von J_1 Amp. entspricht.

Um für eine Potentialdifferenz von k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten, ergibt sich aus der Relation:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 . W', \qquad W' = \frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1}.$$

Von diesem Widerstande ist ebenfalls derjenige von Galvanometer plus Zuleitung zu subtrahiren; es müssen daher im Rheostaten R_2:

$$\frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1{,}2 \text{ Ohm}$$

gestöpselt werden, um für k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten.

Widerstandsbestimmung. — Zur Bestimmung des inneren Widerstandes der Secundärelemente versuchte ich verschiedene Methoden anzuwenden, ohne indessen bei dem geringen Betrage desselben befriedigende Resultate zu erhalten. Ich machte mir daher zum Messen des inneren Widerstandes die aus Fig. 16 ersichtliche und in Fig. 22 noch besonders dargestellte Zusammenstellung.

Diese Methode gestattet, den Widerstand schnell, leicht und sicher zu bestimmen, und erfordert überdies nur momentanen Stromschluss. In Fig. 22 befindet sich zwischen m und n ein Daniell als Hülfssäule, dessen electromotorische Kraft durch das Element A_1, dessen Widerstand gemessen werden soll, compensirt wird; ko ist ein ausgespannter Neusilberdraht, auf dem ein Contactklotz so lange verschoben wird, bis durch das Galvanoskop q kein Strom mehr hindurchgeht; rk ist ein passend gewählter Widerstand aus Neusilber.

Der Widerstand von $e\ l\ r\ k$ sei a, und derjenige von $h\ i\ k\ r\ l\ e\ g$, dessen Grösse durch die jeweilige Stellung

des Contactklotzes bedingt ist, sei b. Dann folgt aus der zweiten Kirchhoff'schen Regel:

$$E = (W + b)\,i \quad \text{und} \quad e' = a\,.\,i,$$

also: $$\frac{E}{e'} = \frac{W+b}{a} \quad \text{oder} \quad W = \frac{E}{e'}\,a - b.$$

Das Verhältniss E/e' wurde dadurch genau ermittelt, dass durch Herstellung der Verbindungen *I* und *IV* und *III* und *IV* die Ausschläge für E und e' abgelesen wurden.

Die Widerstände a und b sind nach der folgenden (von W. Kohlrausch in seiner Vorlesung über theoretische Electrotechnik angegebenen) Methode bis auf 0,1 Proc. genau bestimmt. In Fig. 21 sind die beiden Widerstände E und W hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet; wenn der durch das Galvanometer gehende Strom von E abgezweigt ist, sei der Ausschlag α_1 und der im Rheostaten gestöpselte Widerstand w_1, während α_2 und w_2 gelten sollen, wenn von W abgezweigt ist. Es ist dann:

$$J = c\,.\,\alpha_1 = i \cdot \frac{E}{w_1 + E} \quad \text{und} \quad J = c\,.\,\alpha_2 = i \cdot \frac{W}{w_2 + W}.$$

Wenn man hier w_2/W und w_1/E grösser als 1000 wählt, so kann man mit der erwähnten Genauigkeit setzen:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{E}{W} \cdot \frac{w_2}{w_1}, \quad \text{also} \quad \frac{W}{E} = \frac{\alpha_2\,.\,w_2}{\alpha_1\,.\,w_1}.$$

Da E eine Siemens'sche Normaleinheit war, so ist $W = (\alpha_2\,.\,w_2)/(\alpha_1\,.\,w_1)$. Zahlreiche Messungen ergaben für a den Werth: 0,9606 Ohm.

Der Neusilberdraht ok war über einer in Millimeter getheilten Scala ausgespannt, und es wurden die für b in Rechnung zu setzenden Widerstände in der Weise ermittelt, dass verschiedene Messungen ausgeführt wurden, während der Contactklotz nacheinander bei:

0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 stand;

die Widerstände betrugen dann:

1,234 1,349 1,456 1,581 1,697 1,814 1,931.

Das Galvanoskop war so empfindlich, dass bei einer Verschiebung des Contactklotzes um 0,5 mm noch ein deutlicher Ausschlag erfolgte.

Versuchsobjecte und Bezeichnungen. — Die von mir untersuchten Elemente bestanden aus zwei Bleiplatten von je 200 × 100 mm, die in einer Entfernung von 10 mm durch Hartgummistücke auseinander gehalten und in ein Gefäss mit Schwefelsäure eingetaucht waren, die mit 10 Volumen Wasser verdünnt war. Die Bleiplatten waren in verschiedener Weise formirt, theils nach Planté nur durch die Einwirkung des Stromes; theils durch vorherige Behandlung mit Salpetersäure[1]), wobei ich bemerke, dass ich keine besondere Wirkung erhielt, wenn die Säure, wie von Planté vorgeschlagen, mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt war; dagegen erzielte ich eine überraschende Wirkung, wenn die Platten vor der Ladung zehn bis zwölf Stunden lang in Salpetersäure getaucht waren, welche mit dem Fünffachen ihres Volumens Wasser verdünnt war.

Ein Theil der Elemente war auch dadurch hergestellt worden, dass die reinen Bleiplatten vor der electrolytischen Behandlung mit einer künstlichen Oberflächenschicht versehen wurden, welche aus dem mechanischen Gemenge von freiem Schwefel mit verschiedenen Bleiverbindungen bestand wobei der geschmolzene Schwefel als Bindemittel diente.

Hinsichtlich der gewählten Bezeichnungen ist zu bemerken, dass sich die grossen Buchstaben auf die Ladung und die kleinen auf die Entladung beziehen sollen.

Es bedeutet:

J, resp. i die Stromintensität;
W, „ w den inneren Widerstand;
E, „ e die electromotorische Kraft;
K, „ k die Klemmspannung;
T, „ t die Dauer der Ladung, resp. Entladung.

Alle vorkommenden Grössen sind in den vom internationalen Congress der Electriker zu Paris festgesetzten Einheiten des absoluten Maassystems ausgedrückt.

Die Beobachtungen. — Allen bisherigen Untersuchungen über Secundärbatterien lagen die Formeln:

$$K = E + J.W \quad \text{und} \quad k = e - i.w$$

1) Planté, Compt. rend. **95.** p. 418. 1882.

zu Grunde; mittelst derselben wurde entweder der Widerstand aus den beobachteten Grössen der electromotorischen Kraft, der Klemmspannung und der Intensität berechnet (v. Waltenhofen), oder es wurde die Klemmspannung, die Intensität und der Widerstand gemessen und daraus die electromotorische Kraft berechnet (Hallwachs). Ich stellte zunächst bei der Entladung verschiedene Versuche an, indem ich die Grössen k, e und i möglichst schnell hintereinander ablas und daraus $w = (e - k)/i$ berechnete.

Beobachtungsreihe I. Am 18. Mai 1886.

Zeit	e	k	i	$e - k$	w
$3^h\ 30^m$	1,992	1,963	0,278	0,029	0,104
3 45	1,990	1,961	0,278	0,029	0,104
4 0	1,989	1,960	0,278	0,029	0,104
4 10	1,987	1,958	0,278	0,029	0,104
4 20	1,985	1,943	0,276	0,042	0,152
4 30	1,983	1,927	0,273	0,056	0,205
4 40	1,978	1,918	0,272	0,060	0,221
4 46	—	Abfall	—	—	—
4 48	1,634	0,450	0,023	1,184	51,5
4 55	1,714	—	offen	—	—
5 0	1,977	—	offen	—	—
5 10	1,541	0,280	0,019	1,261	66,4
5 30	1,531	0,251	0,012	1,280	106,6

Hieraus würde sich ergeben, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; bei der allmählichen Abnahme der Klemmspannung nimmt er langsam zu, bis die Klemmspannung anfängt, plötzlich abzufallen, während dessen er schnell anzusteigen scheint. Wenn der Widerstand die aus der Formel $e = k - i.w$ folgende Grösse wirklich hätte, so müsste er nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nach der F. Kohlrausch'schen Methode mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen sein. Die von mir angegebene Methode der Widerstandsbestimmung ist nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nicht mehr anwendbar, da als Bedingung für deren Ausführbarkeit die Constanz der Säule vorausgesetzt werden muss. Um ein möglichst klares Bild von dem Verhalten des Widerstandes zu gewinnen, stellte ich während der Entladung von verschiedenen

Elementen zahlreiche Versuche in folgender Weise an. Zunächst beobachtete ich schnell hintereinander die Grössen i und k, sodann öffnete ich den Entladungsstrom, während das auf Spannungsmessung geschaltete Galvanometer noch den Ausschlag α_k für k anzeigte; beim Oeffnen wuchs der Ausschlag momentan auf α_e an, während er beim Schliessen sofort wieder den Ausschlag α_k ergab. Da nun der Rheostatenwiderstand so gewählt ist, dass dem einseitigen Ausschlage von 100 Scalentheilen eine Spannung von 2 Volt entspricht, so ist unmittelbar:

$$e - k = 2\,(\alpha_e - \alpha_k) \text{ Volt},$$

woraus dann für den inneren Widerstand des Elementes folgt:

$$w = \frac{2\,(\alpha_e - \alpha_k)}{i} \text{ Ohm}.$$

Alsdann machte ich eine genaue Widerstandsbestimmung nach der oben beschriebenen Methode, solange die Klemmspannung ziemlich constant war; nachher suchte ich w mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen.

Diese Beobachtungen wiederholte ich in geeigneten Intervallen während der ganzen Entladungsdauer und stellte aus den beobachteten Grössen folgende Versuchsreihen zusammen.

Beobachtungsreihe II. Am 28. Mai 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
$3^h\ 30^m$	1,937	0,399	0,033	0,083	0,081
3 45	1,937	0,399	0,033	0,083	0,082
4 0	1,936	0,399	0,033	0,083	0,081
4 15	1,935	0,398	0,033	0,083	0,082
4 30	1,930	0,396	0,034	0,086	0,082
4 45	1,925	0,395	0,034	0,086	0,082
5 0	1,917	0,394	0,034	0,086	0,082
5 10	1,913	0,393	0,034	0,087	0,083
5 20	1,908	0,392	0,036	0,092	0,089
5 30	1,899	0,390	0,040	0,103	0,096
5 40	1,888	0,387	0,048	0,124	0,119
5 50	1,877	0,385	0,056	0,145	0,134
6 0	1,868	0,383	0,066	0,172	0,162
6 10	1,862	0,380	0,078	0,205	0,190
6 20	1,844	0,354	0,086	0,243	—
6 25	Die Klemmspannung fiel plötzlich ab.				
6 30	—	0,049	1,240	25,3	$<0{,}5$
6 37	—	0,030	1,414	47,1	$<0{,}5$

Beobachtungsreihe III. Am 8. Juni 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
$3^h\ 30^m$	1,943	0,275	0,023	0,084	0,081
3 45	1,942	0,275	0,023	0,084	0,081
4 0	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 15	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 30	1,937	0,274	0,023	0,084	0,081
4 40	1,934	0,273	0,023	0,084	0,082
4 50	1,929	0,272	0,023	0,085	0,083
5 0	1,926	0,272	0,026	0,096	0,093
5 10	1,923	0,271	0,028	0,103	0,100
5 20	1,913	0,271	0,033	0,122	0,114
5 30	1,902	0,270	0,040	0,148	0,134
5 40	1,897	0,269	0,044	0,164	0,148
5 50	1,891	0,267	0,049	0,184	0,165
6 0	1,884	0,267	0,058	0,217	0,194
6 10	Abfall	0,264	0,840	3,18	$<0{,}5$
6 15	—	0,038	1,364	35,9	$<0{,}5$
6 18	—	0,021	1,398	66,6	$<0{,}5$
6 25	—	0,019	1,430	75,3	$<0{,}5$

Beobachtungsreihe IV. Am 26. Juni 1886.

$3^h\ 0^m$	1,938	0,395	0,030	0,076	0,074
3 10	1,937	0,395	0,030	0,076	0,073
3 20	1,936	0,395	0,030	0,076	0,074
3 30	1,936	0,395	0,030	0,076	0,073
3 40	1,934	0,394	0,029	0,074	0,074
3 50	1,932	0,393	0,030	0,076	0,074
4 0	1,932	0,394	0,030	0,076	0,075
4 10	1,931	0,394	0,030	0,076	0,074
4 20	1,930	0,393	0,030	0,076	0,074
4 30	1,928	0,392	0,030	0,077	0,073
4 40	1,928	0,392	0,030	0,077	0,074
4 50	1,927	0,391	0,030	0,077	0,074
5 0	1,925	0,391	0,030	0,077	0,074
5 10	1,924	0,390	0,030	0,077	0,074
5 20	1,921	0,386	0,030	0,078	0,075
5 30	1,921	0,382	0,031	0,081	0,077
5 40	1,915	0,372	0,032	0,086	0,084
5 50	1,910	0,368	0,037	0,101	0,097
6 0	1,907	0,367	0,045	0,123	0,113
6 10	1,893	0,366	0,051	0,139	0,137
6 20	1,884	0,364	0,056	0,154	0,152
6 30	1,879	0,360	0,064	0,178	0,170
6 40	1,863	0,353	0,067	0,190	0,183
6 50	1,799	0,349	0,083	0,238	0,229
7 0	—	0,343	0,120	0,350	$<0{,}5$
7 5	—	0,092	1,330	14,5	$<0{,}5$
7 8	—	0,027	1,410	52,2	$<0{,}5$
7 12	offen	$e = 1{,}563$	—	—	—
7 18	offen	$e = 1{,}621$	—	—	—

Sowohl aus Columne 5 wie aus Columne 6 der vorstehenden Tabellen geht hervor, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; darauf scheint er mit der allmählichen Abnahme der Klemmspannung etwas anzuwachsen, bis die Klemmspannung plötzlich abfällt.

Nach Columne 5 scheint er dann aber ganz schnell anzusteigen, während die Messungen mittelst Telephon und Wechselströmen ganz unzweideutig ergaben, dass diese plötzliche Zunahme des Widerstandes in Wirklichkeit nicht stattfindet; wenngleich auch wegen des geringen Betrages eine genaue Widerstandsbestimmung mit dem Telephon nicht gelingen wollte, so betrug der Widerstand doch in allen Fällen unzweifelhaft weniger als 0,5 Ohm.

Aus den bisherigen Versuchen ist ebenfalls ersichtlich, dass nur die Stromstärke denselben jähen Abfall zeigt, wie die Klemmspannung, nicht aber die electromotorische Kraft des Elements, welche in allen von mir beobachteten Fällen nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigte.

Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, bestimmte ich während der Entladung von verschiedenen Elementen die electromotorische Kraft und die Klemmspannung möglichst schnell hintereinander.

Beobachtungsreihe V.

Am 10. Juli 1886.

Zeit	*k*	*e*	Zeit	*k*	*e*
$4^h\ 0^m$	1,973	2,005	$5^h\ 40^m$	1,948	1,988
4 10	1,972	2,004	5 50	1,941	1,983
4 20	1,970	2,002	6 0	1,931	1,975
4 30	1,966	1,999	6 10	1,916	1,973
4 40	1,962	1,997	6 20	1,910	1,972
4 50	1,961	1,994	6 30	1,908	1,970
5 0	1,959	1,992	6 40	1,896	1,957
5 10	1,956	1,991	6 50	1,350	1,951
5 20	1,954	1,988	6 55	0,112	1,573
5 30	1,951	1,986	7 0	0,068	1,545

Beobachtungsreihe VI. Am 14. Juli 1886.

Zeit	k	e	Zeit	k	e
10^h 0^m	1,925	1,970	12^h 30^m	1,883	1,920
10 15	1,921	1,963	12 35	1,864	1,910
10 30	1,918	1,958	12 40	1,846	1,896
10 45	1,916	1,952	12 45	1,834	1,888
11 0	1,913	1,950	12 50	1,812	1,865
11 15	1,910	1,948	12 55	1,750	1,794
11 30	1,907	1,945	12 57	1,390	1,812
11 45	1,904	1,943	1 0	1,142	1,802
12 0	1,897	1,941	1 5	0,655	1,62
12 5	1,895	1,941	1 6	offen	1,65
12 10	1,894	1,939	1 7	offen	1,72
12 15	1,893	1,938	1 8	offen	1,76
12 20	1,889	1,930	1 10	offen	1,789
12 25	1,887	1,925	1 15	offen	1,814

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft ebenso wie die Klemmspannung zuerst ganz allmählich abnimmt; öffnet man jedoch während des jähen Abfalles der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so zeigt das Galvanometer momentan eine electromotorische Kraft an, die nicht um sehr viel von der früheren Grösse differirt und sogar allmählich wieder zu der früheren Höhe anwächst, wie dies aus den Tabellen I und VI hervorgeht.

Wenn aber die Klemmspannung eines Elementes plötzlich so stark abnimmt, während die electromotorische Kraft des offenen Elementes noch eine so beträchtliche Grösse besitzt, so ist dies nach meiner Ansicht — da der innere Widerstand diesen jähen Abfall erwiesenermassen nicht herbeiführt — durch das Auftreten von Polarisationserscheinungen durch frei auftretende electrolytische Gase zu erklären.

Die electromotorische Kraft eines Secundärelementes mit Bleisuperoxyd- und Bleielectroden beruht auf der galvanischen Zusammenstellung:

$$PbO_2 \,|\, H_2SO_4 \,|\, Pb.$$

Abgesehen von der besonderen Art der Herstellung ist dieselbe im Princip durchaus nicht verschieden von der galvanischen Zusammenstellung:

$$Zn \,|\, H_2SO_4 \; Cu.$$

Geht aber durch die letztere Zelle ein Strom hindurch, so tritt Wasserzersetzung ein, und die an den Electroden frei auftretenden Gase rufen bald eine electromotorische Kraft der Polarisation hervor, welche sich von der ursprünglichen electromotorischen Kraft der Säule subtrahirt und so eine beträchtliche Schwächung des Stromes herbeiführt.

Es liegt daher die Frage nahe, wie es sich mit diesen Gasen bei der Entladung des Elementes:

$$PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid Pb$$

verhält.

Der Entladungsstrom zersetzt Wasser, indem er an der PbO_2-Electrode Wasserstoff und an der Pb-Electrode Sauerstoff abscheidet; die electrolytischen Gase werden aber in statu nascendi sofort wieder gebunden, indem sie auf die positive Electrode reducirend und auf die negative oxydirend einwirken. So lange dies aber in Wirklichkeit der Fall ist, so lange also die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung wieder unschädlich gemacht werden, können sie — abgesehen etwa von einem ganz geringen Betrage — keine electromotorische Gegenkraft hervorrufen.

Das Secundärelement:

$$PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid Pb$$

unterscheidet sich eben dadurch so vortheilhaft von den anderen galvanischen Zusammenstellungen, dass in ihm durch die Natur der Electroden selbst die Polarisation aufgehoben ist, wenigstens in der verhältnissmässig sehr langen Zeit, während der die Klemmspannung constant bleibt.

Wenn aber die Klemmspannung anfängt, plötzlich so stark abzufallen, so rührt dies meines Erachtens daher, dass die Electroden die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen, sodass dieselben sich nun in freiem Zustande auf ihnen befinden können und daher eine electromotorische Gegenkraft veranlassen müssen. Da jedoch, wie es das Wesen der Polarisation bedingt, gleichzeitig auch die Stromstärke bedeutend abfallen muss, und da die polarisirenden Gase beständig fortgeschafft[1]) werden, so wird in dem

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 880. p. 799.

Schliessungskreise immer noch ein, allerdings weit schwächerer Strom übrig bleiben, der dann allmählich die völlige Entladung herbeiführt. Oeffnet man aber nach dem jähen Abfall der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so hört die Gasentwickelung sofort auf, und die Potentialdifferenz der offenen Säule erreicht momentan wieder eine Grösse, die von dem aus der Formel $e = k - i.w$ berechneten Werth ganz bedeutend abweicht, und zwar muss diese Abweichung gleich dem wirksamen Betrage der electromotorischen Gegenkraft sein.

Wenn die electromotorische Kraft zu ihrem früheren Betrage schliesslich erst ganz langsam wieder anwächst, so kann dies meiner Ansicht nach seinen Grund nur darin haben, dass die electrolytischen Gase nicht sofort wieder gänzlich verschwinden, sondern dass die letzten Spuren derselben nur ganz allmählich von den Electroden oder auch von der Flüssigkeit gebunden werden.

Wenn also bei der Entladung eines Secundärelementes mit einer entsprechenden Stromstärke die Klemmspannung zunächst ziemlich constant bleibt und dann plötzlich abfällt, so hängt der jähe Abfall nach obigen Ausführungen damit zusammen, dass die Electroden so weit oxydirt, resp. desoxydirt sind, dass sie die electrolytischen Gase nicht mehr in statu nascendi sofort zu absorbiren vermögen. Nur in der Annahme der daraus resultirenden Polarisation scheint mir ein genügender Erklärungsgrund dafür gefunden zu werden, dass, während die Klemmspannung plötzlich so jäh abfällt, die electromotorische Kraft unmittelbar nach dem Oeffnen des primären Stromkreises gemessen, nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigt und ausserdem bei offenem Element bald wieder die frühere Grösse erreicht. Vgl. die Tabellen I und VI.

Wird ein Element mit einer unverhältnissmässig hohen Stromstärke entladen, so ist von vorn herein zu erwarten, dass die Klemmspannung plötzlich abfallen wird, ohne dass das Element völlig entladen ist; denn die erwähnte, durch die frei auftretenden Gase hervorgerufene Gegenkraft wirkt der electromotorischen Kraft entgegen, oder, wie man sich

die Sache auch vorstellen kann, die frei auftretenden Gase verändern die wirksame Oberfläche der Electroden so, dass sie sich annähernd indifferent gegeneinander verhalten. Dass die Menge der entwickelten Gase wirklich den Abfall der Klemmspannung beeinflusst, ging bei verschiedenen Versuchen daraus hervor, dass die Klemmspannung eines mit grosser Stromstärke entladenen Elementes nach dem bereits erfolgten jähen Abfall sofort wieder bedeutend zunahm, wenn in den Entladungsstromkreis mehr Widerstand eingeschaltet[1]) wurde. Diese Zunahme war ganz ausserordentlich viel grösser als diejenige, welche der innere Widerstand des Elementes an und für sich bedingt.

Wenn man bei einem Elemente, das mit einer so hohen Stromintensität entladen wurde, den Stromkreis gleich nach dem jähen Abfall der Klemmspannung unterbricht und das Element einige Zeit offen stehen lässt, so bleibt bei einer weiteren Entladung die Klemmspannung eine Zeit lang constant; man erhält dann die sogenannten Rückstandsentladungen, die schon von Planté beobachtet[2]) worden sind. Dieselben finden in dem Auftreten der oben erwähnten electromotorischen Gegenkraft einen einfachen Erklärungsgrund, indem bei dem offenen Elemente die polarisirenden Gase allmählich wieder absorbirt werden.

Aus den bisher angeführten Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange die aus der Formel $k = e - i.w$ folgende Grösse besitzt, als die an den Electroden auftretenden Gase in statu nascendi wieder gebunden werden. Sobald aber die nascirenden Gase auf diese Weise nicht mehr unschädlich gemacht werden, beeinflussen sie dadurch, dass sie die Electroden in freiem Zustande bedecken, das electromotorische Verhalten zu einander; da dieselben mit der Unterbrechung des Stromkreises sofort fast gänzlich wieder verschwinden[3]), so muss jetzt natürlich die electromotorische Kraft des offenen Ele-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.
2) G. Planté, Recherches sur l'Électricité.
3) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.

mentes einen ganz anderen Werth haben, als sich aus obiger Formel ergeben würde.

Zu einem ganz analogen Resultat gelangte ich bei der Ladung von Secundärelementen bezüglich der Formel:

$$K = E + J.W.$$

Um hier gleich von vorn herein einen etwaigen Einfluss auf die Klemmspannung durch Aenderung des inneren Widerstandes richtig beurtheilen zu können, nahm ich bei verschiedenen Versuchen während der Ladung von Zeit zu Zeit Widerstandsbestimmungen vor und fand, dass der Widerstand während der Ladung wesentlich stets denselben Werth behält, welches Resultat auch von Hallwachs gefunden war.

Ich bestimmte nun während der Ladung von verschiedenen Elementen die Grössen J und K, nachdem ich W vorher genau gemessen hatte; daraus wurde dann die Grösse E nach der Formel:

$$E = K - J.W$$

berechnet und ausserdem die electromotorische Kraft der offenen Säule von Zeit zu Zeit beobachtet.

Beobachtungsreihe VII. Am 19. October 1886.

Zeit	J	K	E berechnet	E beobachtet	Gasentwickelung
4^h 0^m	0,727	2,115	2,071	—	
4 5	0,711	2,140	2,097	—	
4 10	0,709	2,148	2,105	2,100	
4 15	0,706	2,152	2,110	—	
4 20	0,701	2,160	2,118	—	
4 30	0,695	2,172	2,130	—	
4 40	0,684	2,191	2,150	—	
4 45	0,672	2,200	2,160	2,143	
4 50	0,658	2,238	2,199	—	an der negativen Electrode
4 55	0,638	2,261	2,223	—	
5 0	0,635	2,282	2,244	—	
5 5	0,628	2,310	2,272	—	an der positiven Electrode
5 10	0,623	2,346	2,309	2,201	
5 20	0,615	2,420	2,383	—	an beiden Electroden stark
5 30	0,610	2,458	2,421	2,204	
5 40	0,605	2,475	2,439	—	
5 50	0,602	2,495	2,459	2,206	
6 0	0,592	2,500	2,464	—	
6 10	0,590	2,507	2,472	2,203	
6 20	0,590	2,510	2,475	—	
6 30	0,589	2,510	2,475	2,207	

Beobachtungsreihe VIII. Am 27. October 1886.

Zeit	J	K	E berechnet	E beobachtet	Gasentwickelung
9^h 15^m	—	2,019	1,980	—	
9 16	—	2,077	2,038	—	
9 17	—	2,093	2,054	—	
9 18	—	2,105	2,066	—	
9 19	—	2,110	2,071	—	
9 20	0,653	2,114	2,075	—	
9 25	0,642	2,127	2,088	—	
9 30	0,637	2,131	2,093	—	
9 45	0,634	2,140	2,102	—	
10 0	0,631	2,150	2,112	—	
10 15	0,630	2,160	2,122	—	an der negativen Electrode
10 20	0,628	2,178	2,140	—	
10 25	0,626	2,184	2,146	—	
10 30	0,623	2,190	2,153	—	
10 40	0,617	2,204	2,167	2,134	
10 50	0,613	2,212	2,175	—	
11 0	0,605	2,222	2,186	—	
11 10	0,601	2,233	2,197	—	
11 20	0,595	2,248	2,212	—	
11 30	0,585	2,291	2,256	—	
11 40	0,575	2,345	2,310	—	an der positiven Electrode
11 50	0,561	2,371	2,337	2,203	
12 0	0,556	2,401	2,368	—	
12 15	0,545	2,433	2,400	—	
12 30	0,536	2,456	2,424	2,206	an beiden Electroden stark
12 45	0,529	2,473	2,441	—	
1 0	0,524	2,484	2,453	2,204	
1 15	0,520	2,496	2,465	—	
1 30	0,514	2,504	2,473	2,207	
1 45	0,510	2,510	2,479	—	
2 0	0,510	2,510	2,479	2,205	

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Grösse:

$$E = K - J.W$$

zunächst fortwährend zunimmt; öffnet man aber den Stromkreis während der Ladung, so findet man, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange mit der berechneten Grösse übereinstimmt, als keine Gasentwickelung an den Electroden sichtbar wird.

Man kann sich diese Erscheinung einfach in folgender Weise erklären. Der Ladungsstrom entwickelt an der negativen Electrode Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff; die electrolytischen Gase können aber auch hier, ebenso wie bei

der Entladung, so lange nicht zu einer besonderen electromotorischen Wirksamkeit gelangen, als sie in statu nascendi an den Electroden wieder gebunden werden. Wie die bei der Entladung oxydirte negative Electrode den electrolytischen Wasserstoff verbraucht, um selbst reducirt zu werden, so absorbirt jetzt auch umgekehrt die positive Platte den nascirenden Sauerstoff, indem sie selbst höher oxydirt wird.

Sobald aber die Electroden nicht mehr im Stande sind, die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung zu binden, werden dieselben die Electroden in freiem Zustande bedecken und so das electromotorische Verhalten derselben beeinflussen.

Nachdem ich dieses Resultat festgestellt hatte, war ich gleichzeitig auf Grund zahlreicher Versuche mit den verschiedensten Elementen, die unter den verschiedensten Bedingungen untersucht wurden, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Electroden ebensowohl bei der Entladung, wie bei Ladung je nach dem Zustande, in dem sich jede derselben gerade befindet, sehr verschiedenartige Veränderungen erleiden können, woraus dann natürlich auch die mannigfachsten Aenderungen der electromotorischen Kraft resultiren müssen. Um überhaupt zu einem klaren Urtheil über die Veränderungen der Electroden zu gelangen, habe ich einer Untersuchung der Herren Streintz und Aulinger[1]) einige Daten entnommen und in Verbindung mit meinen eigenen Untersuchungen zu weiteren Folgerungen benutzt, die wohl geeignet sein dürften, auf die Vorgänge sowohl bei der Ladung, als bei der Entladung von Secundärelementen einiges Licht zu werfen.

Streintz und Aulinger fanden die Potentialdifferenz von Zink und Blei, mittelst eines Edelmann'schen Quadrantelectrometers gemessen, zu 0,45 Volt, wenn das Blei rein metallisch, dagegen zu 0,75 Volt, wenn es etwas oxydirt, und zu — 0,29 Volt, wenn es mit electrolytischem Wasserstoff bedeckt war. Ferner haben die genannten Herren die Potentialdifferenz von superoxydirtem Blei und Zink zu etwa 2,65 Volt ermittelt.

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. **27.** p. 178. 1886.

Aus diesen Daten folgt ohne weiteres, dass die Potentialdifferenz von Bleisuperoxyd und Blei etwa 2,2 Volt betragen muss, wenn das Blei sich in rein metallischem Zustande befindet; denn:

$$\begin{array}{r} PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid Zn = 2{,}65 \text{ Volt}, \\ Zn \mid H_2SO_4 \mid Pb = 0{,}45 \quad „ \\ \hline PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid Pb = 2{,}2 \text{ Volt}. \end{array}$$

Ferner folgt aus obigen Zahlen, dass selbst eine schwache Oxydation des Bleies schon im Stande ist, die Potentialdifferenz bis auf 1,9 Volt zu erniedrigen, wie andererseits die Gegenwart von electrolytischem Wasserstoff die Potentialdifferenz bis auf 2,9 Volt zu steigern vermag. Für die Wirksamkeit der Secundärelemente ergibt sich daher ganz unzweifelhaft das Resultat, dass die Electroden nur so lange Bleisuperoxyd und reines Blei sein können, als die electromotorische Kraft etwa 2,2 Volt beträgt. Diese Grösse aber besitzt die electromotorische Kraft erfahrungsmässig nur einige Zeit nach der Unterbrechung des Ladungsstromes; hat das Element eine Zeit lang offen gestanden, oder ist auch nur kurze Zeit ein schwacher Entladungsstrom hindurchgegangen, so zeigt dasselbe nur noch eine electromotorische Kraft von ca. 2 Volt. Dies ist auf Grund der obigen Erörterungen dadurch zu erklären, dass die bei der Ladung metallisch gemachte negative Electrode allmählich eine schwache Oxydation erfährt. Während der bei der Entladung ausgeschiedene Wasserstoff zunächst genügend Sauerstoff vorfindet, um mit ihm Wasser zu bilden, sodass die positive Electrode in ihrem Verhalten nicht wesentlich verändert wird, sind die Verhältnisse an der negativen Electrode ganz andere; letztere wird durch den electrolytischen Sauerstoff allmählich schwach oxydirt; sie wird sich daher anders electromotorisch verhalten müssen, als in rein metallischem Zustande.

Aus den von Streintz und Aulinger angegebenen Zahlenwerthen ergibt sich als Potentialdifferenz für Bleisuperoxyd und Blei, welches an der Luft gelegen hat und daher mit einer schwachen Oxydschicht überzogen ist, der Werth von 1,9 Volt. Hierbei ist jedoch wohl zu berück-

sichtigen, dass, wie sich von vorn herein erwarten lässt, die Dicke der Oxydschicht, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Potentialdifferenz beeinflussen muss.

Bei allen meinen Versuchen betrug die electromotorische Kraft zu Anfang der Entladung annähernd 2 Volt und sank mit der Entladungsdauer, also auch mit der zunehmenden Oxydation ganz langsam bis zu dem jähen Abfall der Klemmspannung, wie sich dies aus den Tabellen V und VI erkennen lässt. Beide Versuchsreihen zeigen auch, wie verschieden die Aenderung der electromotorischen Kraft bei verschiedenen Elementen sein kann; während bei dem einen Element die anfängliche electromotorische Kraft 2,005 Volt beträgt und der steile Abfall der Klemmspannung bereits erfolgt, wenn die electromotorische Kraft noch einen Werth von 1,95 Volt besitzt, beträgt die anfängliche electromotorische Kraft in dem anderen Falle nur 1,97, und die Klemmspannung beginnt erst ihren jähen Abfall bei 1,8 Volt. Diese Verhältnisse waren nicht einmal für ein und dasselbe Element constant, sondern änderten sich mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und dem Zustande des Elementes.

Wenn man a priori erwägt, welche besonderen Umstände die Abnahme der electromotorischen Kraft so zu beeinflussen vermögen, so sind die beiden Fälle wohl zu unterscheiden, dass entweder die positive oder die negative Electrode den Abfall bedingt.

Wie die negative Electrode zu sehr oxydirt sein kann um in der früheren Weise electromotorisch zu wirken, ebenso kann auch der Fall eintreten, dass die positive Electrode so sehr desoxydirt ist, um ihrerseits den Abfall der Klemmspannung herbeizuführen. Da nun je nach den besonderen Umständen der eine oder der andere Fall für sich allein oder auch beide gleichzeitig eintreten können, so wird danach die Aenderung der electromotorischen Kraft immer eine andere sein; diese Erscheinungen werden daher so verwickelt, dass man zu einem genaueren Urtheil darüber nur gelangen kann, wenn man das besondere Verhalten einer jeden Electrode unter möglichst zu variirenden Versuchsbedingungen beobachtet, welche von mir selbst theilweise angestellten

Untersuchungen mich indessen hier zu weit führen würden. Die von Streintz und Aulinger in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen[1]) genügen leider schon deshalb nicht, weil bei ihnen offenbar nur die negative Electrode den Verfall bedingte, weshalb auch für die von den Genannten ausgesprochene Schlussfolgerung kein Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erhoben werden kann. Es würde sich daraus einfach die praktische Forderung ergeben, dass man die wirksame Oberfläche der negativen Electrode im Vergleich zu der der positiven vergrössert; dies lässt sich aber in der That durch eine zweckmässige Formirung erreichen, ohne dass das Bleigewicht des Accumulators dadurch wesentlich erhöht wird.

In ähnlicher Weise verwickelt gestalten sich auch die Vorgänge bei der Ladung, bei welcher sich jedoch der Umstand als von besonderem Vortheil erweist, dass hier das Auftreten der freien Gase dauernd und mit den Augen deutlich wahrnehmbar ist. Bei der Entladung wird eben durch das Auftreten von freien Gasen der Strom selbst, die Ursache der Gasentwickelung, derartig geschwächt, dass die Gase niemals sichtbar werden können. Bei dieser Gelegenheit will ich wenigstens nicht unerwähnt lassen, dass bei den Entladungen mit verhältnissmässig hoher Stromstärke ganz deutliche Wallungen an den Electroden wahrnehmbar wurden, deren Grund wohl darin zu suchen ist, dass das bei der Entladung mit grosser Stromintensität in reichlichem Maasse entwickelte Wasser sich nicht sofort mit der Säure vermischt und so die Erscheinung der Schlieren zeigt.

Während die frei auftretenden Gase bei der Entladung die Klemmspannung bald auf ein Minimum herabdrücken müssen, sind die Verhältnisse bei der Ladung gerade die umgekehrten, indem hier die frei auftretenden Gase die Klemmspannung vergrössern. Der für die Entladung angewandten Schlussweise analog kann man auch bei der Ladung aus dem Verhalten der electromotorischen Kraft Rückschlüsse auf die Natur der Electroden machen, die dann noch durch

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

die an den einzelnen Electroden wahrnehmbare Gasentwickelung unterstützt werden.

Aus zahlreichen Versuchen folgt, dass die electromotorische Kraft fast unmittelbar nach Beginn der Ladung einen Werth von etwa 2 Volt zeigt. Wie aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich, nimmt diese Grösse langsam zu bis 2,2 Volt, was nach den früheren Erörterungen ganz erklärlich ist, da nun die negative Electrode durch den nascirenden Wasserstoff allmählich immer mehr den metallischen Charakter wieder erhält. Besitzt die aus der Formel $K = E + J.W$ berechnete Grösse E einen höheren Werth, so ist dies stets eine Folge von frei auftretenden Gasen; diese Grösse nimmt dann je nach der Stärke der Gasentwickelung bis zu einem Maximum zu, welches seinerseits selbst von dem Zustande der Electroden abhängt. Während dieses Maximum bei den Versuchen VII und VIII etwa bei 2,5 Volt eintrat, beobachtete ich bei anderen Versuchen auch grössere Werthe, und zwar bis hinauf zu 2,9 Volt, welche Grösse sich namentlich dann ergab, wenn beide Platten sich noch in verhältnissmässig natürlichem Zustande befanden; überhaupt scheint mir dies Maximum um so grösser zu sein, je weniger gut die Electroden formirt sind. Um sich über die Vorgänge bei der Ladung ein zutreffendes Urtheil zu bilden, wäre es ebenfalls erforderlich, das electromotorische Verhalten der einzelnen Electroden zu untersuchen. Da jedoch aus allen meinen Versuchen das Resultat unzweifelhaft hervorgeht, dass die frei auftretenden Gase für die Entladungsarbeit des Secundärelementes fast völlig verloren[1]) sind, so würde eine solche Untersuchung kein genügendes Interesse bieten.

Wie auch aus den Tabellen VII und VIII hervorgeht, verschwindet die durch die freien Gase verursachte Zunahme der electromotorischen Kraft mit der Unterbrechung des primären Stromkreises fast vollständig, indem die Potentialdifferenz alsbald den Werth von etwa 2,2 Volt erreicht, ein Beweis, dass die Electroden nur Bleisuperoxyd und rein metallisches Blei sein können. Dass diese Grösse manchmal

1) Vgl. Streintz u. Aulinger, l. c. p. 183.

unmittelbar nach dem Oeffnen des Ladungsstromes einen höheren Werth zeigt, rührt jedenfalls daher, dass die letzten Spuren der freien Gase erst allmählich wieder gebunden werden. Die electromotorische Kraft sinkt aber auch dann bis auf etwa 2 Volt herab, wenn das Element einige Zeit offen steht, hierfür ist nach meiner Ansicht ein einfacher Erklärungsgrund darin zu finden, dass die bei der Ladung durch den electrolytischen Wasserstoff rein metallisch gemachte negative Electrode durch die Schwefelsäure schwach oxydirt werden muss.

Ueber den Nutzeffect von Secundärelementen. — Der grösste Vorzug der Secundärbatterien gegenüber den anderen galvanischen Batterien besteht bekanntermassen darin, dass dieselben im Zustande der Erschöpfung immer wieder neu geladen und so mit verhältnissmässig geringem Aufwande wieder in den Zustand ihrer früheren Wirksamkeit versetzt werden können. Dazu ist nur nöthig, einen primären Strom durch das Element hindurchzuschicken, der einer beliebigen Kraftquelle entnommen werden kann. Um den „Nutzeffect" oder „das electrische Güteverhältniss" eines Secundärelementes zu ermitteln, hat man einfach das Verhältniss[1]) der bei der Entladung erhaltenen nutzbaren Arbeit zu der bei der Ladung aufgewendeten Gesammtarbeit aufzustellen. Die bei der Entladung erhaltene nutzbare Arbeit lässt sich ausdrücken durch:

$$\int_0^t i.k.dt,$$

und die bei der Ladung aufgewendete Totalarbeit ist:

$$\int_0^T J.K.dT; \quad \text{es ist also:} \quad \gamma = \frac{\int_0^t i.k.dt}{\int_0^T J.K.dT}$$

das electrische Güteverhältniss. Falls nun ebensowohl bei der Ladung, als bei der Entladung keine Verluste vorkämen,

1) Vgl. Hallwachs, Inauguraldissertation. p. 18; Wied. Ann. **22.** p. 84. 1884. Ferner Aron, Electrotechn. Zeitschr. **4.** p. 342. 1883.

so würde genau eine der bei der Entladung erhaltenen Arbeit gleiche Arbeitsmenge genügen, um die Elemente auf den status quo ante zu versetzen; es würde dies einen Nutzeffect von 100 Proc. ergeben.

Bei der Entladung kann aber schon deshalb nicht alle bei der Ladung aufgewendete Arbeit wieder nutzbar gemacht werden, weil der innere Widerstand bei der Ladung den Spannungsverlust von $J.W$ und bei der Entladung einen solchen von $i.w$ Volt veranlasst. Es wird daher die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen etwas übertreffen. Für die praktische Ausführung von Secundärbatterien ergibt sich daher ganz naturgemäss die Forderung, den inneren Widerstand möglichst klein zu machen.

Ganz bedeutende Verluste treten ein, wenn die electrolytischen Gase in freiem Zustande an den Electroden auftreten. Dies kann einerseits dadurch verursacht werden, dass die Stromstärke im Verhältniss zur wirksamen Oberfläche der Electroden zu gross ist, woraus sich die praktische Forderung ergibt, die „Stromdichte" unterhalb einer gewissen Grenze zu halten, welche übrigens bei den verschiedenen Elementen ganz verschieden sein kann. Andererseits können aber die freien Gase auch bei Beobachtung der richtigen Stromdichte auftreten, wenn nämlich die Ladung nicht rechtzeitig unterbrochen wird, da dann die Electroden so weit oxydirt, resp. reducirt sind, dass sie die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen. Sobald aber die entwickelten Ionen bei der Ladung nicht mehr in statu nascendi sofort wieder gebunden werden, sondern frei entweichen, sind sie nicht nur für die Entladungsarbeit verloren, sondern sie bewirken, was noch weit schlimmer ist, eine Zunahme der Klemmspannung, welche aber sofort mit der Unterbrechung des primären Stromkreises verschwindet und daher nur einen nutzlosen besonderen Aufwand an Energie erfordert; wie von vorn herein zu erwarten war und zudem noch aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich ist, sinkt die Stromintensität der Zunahme der Klemmspannung entsprechend, da sich ja die electromotorische Kraft der Secundärbatterie von derjenigen der primären Stromquelle subtrahirt.

Es ist daher im Interesse eines guten Nutzeffectes unbedingt geboten, bei der Ladung gehörige Rücksicht darauf zu nehmen, dass keine freien Gase an den Electroden auftreten können. Bei verschiedenen Elementen, deren negative Electrode mit 20-procentiger Salpetersäure behandelt war, gelang es mir, bei Einhaltung der richtigen Stromdichte dem Element eine grössere Ladung so zu ertheilen, dass die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen nur um wenig mehr als $J.W + i.w$ übertraf, ein Resultat, welches auf Grund obiger Erwägungen über den Einfluss der Oxydationsschicht nicht mehr überraschen kann.

Auch bei der Entladung hat die Stromdichte einen grossen Einfluss auf das electrische Güteverhältniss, da nach den früheren Erörterungen die Electroden um so mehr ausgenutzt werden, je länger sie die electrolytischen Gase zu binden vermögen. Ferner treten bei den Secundärbatterien bedeutende Verluste dadurch ein, dass, wie Gladstone und Tribe[1]) zeigten, locale Ströme zwischen dem Bleisuperoxyd und dem Blei der Anode auftreten, die nicht nur, während das Element nach der Ladung offen steht, sondern sogar während der Ladung und Entladung selbst Verluste verursachen können. Diese „Localaction", vielleicht noch in Verbindung mit einer directen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Electroden, vermag ein Element mit der Zeit unwirksam zu machen, auch ohne dass ein Entladungsstrom hindurchgegangen ist.

Daraus geht auch ohne weiteres hervor, dass der Nutzeffect um so höher sein wird, je kleiner die zwischen der Ladung und Entladung liegende Zeitdauer ist.

Während alle anderen Verluste bei Berücksichtigung obiger Ausführungen in ziemlich befriedigendem Maasse vermieden werden können, handelt es sich bei der Localaction um einen Verlust, der in der Natur der Electroden selbst begründet ist, und der daher, wenn dies überhaupt möglich, nur durch eine geeignete Herstellung der Electroden selbst zu verhüten sein wird.

1) Gladstone u. Tribe, The Chemistry of the secondary batteries of Planté and Faure.

Dass alle Verluste auf ein Minimum reducirt werden können, geht daraus hervor, dass sich bei einigen, ohne irgend welche sichtbare Gasentwickelung geladenen Elementen ein Nutzeffect von 87 bis 92 Proc. ergab.

Wenn man hierbei berücksichtigt, dass die von mir untersuchten Elemente nur eine geringe Oberfläche und daher einen sehr hohen inneren Widerstand hatten, so sieht man, dass es möglich sein wird, einen Nutzeffect von etwa 95 Proc. zu erzielen. Freilich ist hierbei wohl zu erwägen, dass die Entladung fast immer unmittelbar auf die Ladung folgte, weshalb die Verluste durch Localaction überhaupt nur sehr gering waren, und dass ausserdem die Ladung sowohl als die Entladung mit der grössten Sorgfalt geschah.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch einige Bemerkungen darüber, inwiefern die galvanische Polarisation für die Wirksamkeit der Secundärbatterien in Frage kommt. Während verschiedene Autoren diese Frage einfach unberührt lassen, sagt v. Reichenbach in der Schlussbemerkung zu seiner Uebersetzung der oben citirten Schrift von Gladstone und Tribe, dass die sogenannte galvanische Polarisation für die Wirksamkeit des Secundärelementes fast gar keine Bedeutung habe. Dem gegenüber sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass man bei der Entscheidung obiger Frage die folgenden zwei Arten[1]) von Polarisation zu unterscheiden hat:

1) Die durch die electrolysirende Wirkung des Stromes ausgeschiedenen Stoffe wirken selbst electromotorisch, und

2) die Electroden werden durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen secundär so verändert, dass sie anders electromotorisch wirken, als vorher.

Der erste Fall ist im wesentlichen der Vorgang beim Wasserzersetzungsapparat mit Platinelectroden, wo die Ionen Wasserstoff und Sauerstoff selbst electromotorisch wirken; dagegen kommt die zweite Art bei den Secundärelementen so lange in Betracht, als die Gase im Moment ihrer Ent-

1) Vgl. G. Wiedemann, 2. § 707. p. 639.

stehung wieder gebunden werden; sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, tritt die erste Art der Polarisation hinzu.

In den meisten bisher betrachteten Fällen, so z. B. unzweifelhaft bei den Versuchen von Streintz und Aulinger, sind beide Arten von Polarisation eingetreten. Aus meinen Versuchen geht aber zweifellos das Resultat hervor, dass für den Nutzeffect nur die zweite Art von Polarisation Bedeutung hat, während die Polarisation durch freie Gase nur Arbeitsverluste herbeiführt und daher möglichst ganz vermieden werden muss.

Sofern man also die Bezeichnung „Polarisation" nicht auf den Fall beschränken will, wo die freien Gase selbst electromotorisch wirken, sondern wenn die Gültigkeit derselben sich auch auf den Fall erstreckt, wo die Electroden durch die nascirenden Gase in ihrem electromotorischen Verhalten secundär verändert werden, kann man den Secundärelementen mit vollem Rechte den Namen „Polarisationselemente" beilegen.

Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch sage ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für die Liberalität, mit der er mir die für die Versuche erforderlichen Apparate und Materialien zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank.

Electrotechnisches Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover, Januar 1887.

VI. *Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen; von H. Hertz.*

(Hierzu Taf. III Fig. 28—29.)

Die electrischen Oscillationen geöffneter Inductionsapparate haben eine Schwingungsdauer, welche nach Zehntausendtheilen der Secunde gemessen werden kann.[1]) Etwa hundertmal schneller erfolgen die Schwingungen oscillirender Flaschenentladungen, wie sie Feddersen beobachtete.

1) Für die Litteratur siehe Colley, Wied. Ann. **26.** p. 432. 1885.

Schnellere Schwingungen noch als diese lässt die Theorie als möglich voraussehen in gutleitenden ungeschlossenen Drähten, deren Enden nicht durch grosse Capacitäten belastet sind, ohne dass freilich die Theorie zu entscheiden vermöchte, ob solche Schwingungen je in bemerkbarer Stärke thatsächlich erregt werden können. Gewisse Erscheinungen legten mir die Vermuthung nahe, dass Schwingungen der letztgenannten Art unter bestimmten Verhältnissen wirklich auftreten, und zwar in solcher Stärke, dass ihre Fernwirkungen der Beobachtung zugänglich werden. Weitere Versuche bestätigten meine Vermuthung, und es soll deshalb über die beobachteten Erscheinungen und die angestellten Versuche hier berichtet werden.

Die Schwingungen, um welche es sich dabei handeln wird, sind wiederum etwa hundertmal schneller, als die von Feddersen beobachteten. Ihre Schwingungsdauer, freilich nur mit Hülfe der Theorie geschätzt, rechnet nach Hundertmillionteln der Secunde. Der Schwingungsdauer nach stellen sich demnach diese Schwingungen gerade in die Mitte zwischen die akustischen Schwingungen der ponderablen Körper und die Lichtschwingungen des Aethers. Hierin und in der Möglichkeit, dass ihre nähere Beobachtung für die Theorie der Electrodynamik nützlich werden kann, liegt das Interesse, welches sie bieten.

1. Einleitende Versuche.

Schaltet man in den Entladungskreis eines Inductoriums ausser der eigentlichen Funkenstrecke noch ein Riess'sches Funkenmikrometer ein, dessen Pole durch einen längeren metallischen Nebenschluss verbunden sind, so zieht die Entladung den Weg durch die Luftstrecke des Mikrometers dem Wege durch die metallische Leitung vor, sobald die Länge der Luftstrecke eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Diese Erfahrung ist nicht neu, sie liegt bekanntlich der Construction der Blitzableiter in den Telegraphenleitungen zu Grunde. Man darf erwarten, dass wenn der metallische Nebenschluss nur kurz und von kleinem Widerstande gewählt wird, dass dann die Funken im Mikrometer verschwinden werden. Thatsächlich

nimmt nun auch die Länge der zu erzielenden Funken ab mit der Länge des Nebenschlusses, aber zum völligen Erlöschen sind die Funken unter Umständen kaum zu bringen. Selbst wenn die beiden Kugeln des Mikrometers durch wenige Centimeter eines dicken Kupferdrahtes verbunden sind, lassen sich noch Fünkchen, wenn auch äusserst kurze beobachten. Unmittelbar zeigt dieser Versuch, dass im Moment der Entladung das Potential längs des Schliessungskreises schon auf wenige Centimeter hin um Werthe von Hunderten von Volts variirt, mittelbar gibt er Zeugniss von der ausserordentlichen Geschwindigkeit, mit welcher die Entladung einsetzt. Denn die Potentialdifferenz an den Mikrometerkugeln kann nur als eine Wirkung der Selbstinduction in dem metallischen Nebenschluss angesehen werden. Die Zeit, in welcher das Potential an der einen Kugel merkliche Aenderungen erleidet, ist von derselben Ordnung wie diejenige Zeit, in welcher sich diese Aenderungen bis zur zweiten Kugel durch eine kurze Strecke eines guten Leiters fortpflanzen. Zwar könnte man vermuthen, schon der Widerstand des Nebenschlusses bedinge bei der vielleicht grossen Stromdichtigkeit der Entladung die auftretende Potentialdifferenz der Mikrometerkugeln. Eine angenäherte Betrachtung der quantitativen Verhältnisse erweist diese Vermuthung als unzulässig, eine derartige Vermuthung aber wird überhaupt nicht aufgeworfen werden können bei den folgenden Versuchen. Wir schliessen wiederum das Funkenmikrometer durch eine gute metallische Leitung, etwa durch einen zum Rechteck gebogenen Kupferdraht von 2 mm Durchmesser und $^1/_2$ m Länge, aber wir fügen es nicht in den Entladungskreis des Inductoriums ein, sondern wir verbinden nur den einen Pol desselben mit einem beliebigen Punkte des Entladungskreises durch einen Zwischendraht. Fig. 23 gibt die Anordnung der Apparate; *A* stellt schematisch das Inductorium, *B* den Entlader, *M* das Mikrometer dar.[1]) Wir beobachten alsdann wieder während der Thätigkeit des Inductoriums einen Funkenstrom im Mikrometer, welcher unter Umständen eine Länge von mehreren

1) Die Figuren sind im Grundriss richtig im Verhältniss von $^1/_{50}$ der natürlichen Grösse gezeichnet.

Millimetern erreicht. Einmal zeigt nun dieser Versuch, dass im Augenblicke der Entladung nicht nur im eigentlichen Schliessungskreis, sondern auch in allen mit demselben verbundenen Leitern heftige electrische Bewegungen stattfinden. Zweitens aber zeigt er deutlicher, als der vorige Versuch, dass diese Bewegungen so schnell verlaufen, dass schon die Zeit, in welcher electrische Wellen kurze metallische Leiter durchsetzen, merklich in Betracht kommt. Denn man kann ja den Versuch nur in der Weise deuten, dass die vom Inductorium ausgehende Aenderung des Potentials um eine in Betracht kommende Zeit früher zu der Kugel 1, als zu der Kugel 2 gelangt. Bedenkt man, dass sich nach allem, was wir wissen, electrische Wellen in Kupferdrähten nahezu mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen, so kann die Erscheinung billig in Verwunderung setzen. Es erschien mir deshalb der Mühe werth, zu untersuchen, welche Umstände für das Zustandekommen lebhafter Funken im Mikrometer günstig wären. Des kürzeren Ausdruckes halber wollen wir diese Funken im Gegensatze zu der eigentlichen Entladung als Nebenfunken und den Schliessungskreis des Mikrometers als Nebenkreis bezeichnen.

Zunächst zeigte sich, dass kräftige Entladungen nöthig sind, wenn man Nebenfunken von mehreren Millimetern Länge erzielen will. Ich benutzte daher zu allen folgenden Versuchen ein grosses Inductorium von Ruhmkorff, von 52 cm Länge und 20 cm Durchmesser, welches mit Quecksilberunterbrecher versehen war und durch sechs grosse Bunsen'sche Elemente erregt wurde. Kleinere Inductorien gaben qualitativ gleiche Resultate, aber die Nebenfunken waren kurz und ihre Unterschiede daher schwer zu beobachten. Gleiches gilt von der Entladung von Leydener Flaschen oder von Batterien, welche an Stelle des Inductoriums gesetzt wurden. Es zeigte sich ferner, dass auch bei Anwendung desselben Apparates noch sehr viel von der Beschaffenheit des erregenden Funkens im Entlader abhängt. Findet derselbe zwischen zwei Spitzen statt oder zwischen einer Spitze und einer Platte, so gibt er nur zu sehr schwachen Nebenfunken Anlass, ebenso unwirksam erweist sich die Entladung

in verdünnten Gasen oder durch Geissler'sche Rohre. Als gut wirksam erweist sich nur der Funke zwischen zwei Kugeln, derselbe darf dabei weder zu lang, noch zu kurz sein. Ist er kürzer als $^1/_2$ cm, so sind die Nebenfunken schwach, ist er länger als $1^1/_2$ cm, so bleiben sie fast ganz aus.

Ich benutzte in den folgenden Versuchen Funken von ca. $^3/_4$ cm Länge zwischen zwei Messingkugeln von 3 cm Durchmesser als die geeignetsten. Auch solche Funken waren nicht immer gleichmässig wirksam, die geringfügigsten Umstände liessen oft ohne ersichtlichen Zusammenhang an die Stelle wirksamer unwirksame Funken treten. Bei einiger Uebung kann man aus dem Anblick und dem Geräusch der Funken auf ihre Fähigkeit, Nebenfunken zu erregen, schliessen. Die wirksamen Funken sind weissglänzend, schwach gezackt und von scharfem Knall begleitet. Dass der Funke im Entlader eine wesentliche Bedingung für den Nebenfunken ist, zeigt man leicht, indem man die Entladungskugeln so weit auseinander zieht, dass die Schlagweite des Inductoriums überschritten wird, es hört dann jede Spur von Nebenfunken auf, obwohl die Spannungen, welche auftreten, grösser sind als vorher.

Die Länge des Mikrometerkreises hat naturgemäss einen grossen Einfluss auf die Länge der Funken in ihm. Je grösser diese Länge, je grösser wird ja die Verzögerung, welche die eintreffende electrische Welle zwischen ihrem Auftreten an der einen Kugel des Mikrometers und an der anderen erleidet. Nimmt man die Länge des Nebenschlusses sehr klein, so werden die Nebenfunken ausserordentlich kurz, aber man kann kaum einen Kreis herstellen, in dem nicht unter günstigen Umständen sich noch Funken zeigten. Feilt man die Enden eines dicken Kupferdrahtes von 4 — 6 cm Länge spitz, biegt ihn zu einem fast geschlossenen Kreise zusammen, isolirt ihn und berührt nunmehr mit diesem kleinen Drahtkreis den Entlader, so begleitet im allgemeinen ein minimaler Funkenstrom zwischen seinen Spitzen die Entladungen des Inductoriums. Sehr geringen Einfluss auf die Länge der Nebenfunken hat die Dicke und das Material, also der Widerstand des Nebenkreises. Mit Recht lehnten

wir es demnach ab, den Widerstand für die auftretenden Potentialdifferenzen verantwortlich zu machen. Und es kann uns nicht wundern nach unserer Auffassung der Erscheinung, dass der Widerstand fast gar nicht in Betracht kommt, da ja die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electrischen Welle in einem Drahte in erster Linie lediglich von dessen Capacität und Selbstinduction, nicht aber von seinem Widerstande abhängt. Ebenfalls ohne wesentlichen Einfluss ist die Länge des Verbindungsdrahtes zwischen dem Neben- und dem Hauptkreise, sobald dieselbe nicht viele Meter übersteigt. Man muss annehmen, dass sich die aus dem Hauptkreise stammende electrische Erschütterung ohne wesentliche Abmilderung durch ihn hindurch fortpflanzt.

Sehr bemerkenswerthen Einfluss hat hingegen die Lage der Zuleitungsstelle zum Nebenkreis auf die Länge der Funken in ihm. Man darf das erwarten, wenn unsere Deutung der Erscheinung überhaupt richtig ist. Denn wenn man die Zuleitungsstelle so legt, dass die Wege von ihr bis zu den beiden Kugeln des Mikrometers gleich werden, so wird jede durch den Zuleitungsdraht ankommende Aenderung mit gleicher Phase in beiden Kugeln ankommen, eine Potentialdifferenz zwischen ihnen kann nicht auftreten. Diese Vermuthung bestätigt der Versuch. Entfernen wir nämlich die Zuleitungsstelle zum Nebenkreise, welche wir uns bisher an der einen Mikrometerkugel dachten, mehr und mehr von dieser, so nimmt die Funkenlänge ab, an einer gewissen Stelle erlöschen die Funken völlig oder fast völlig; sie wachsen alsdann wieder in dem Maasse, als sich die Zuleitungsstelle der zweiten Mikrometerkugel nähert, und erreichen an dieser die gleiche Länge, wie an der ersten. Der Punkt, an welchem das Minimum der Funkenlänge eintritt, mag der Indifferenzpunkt genannt werden. Er kann meist bis auf wenige Centimeter bestimmt werden. Es zeigt sich, dass er die Drahtlänge zwischen den beiden Mikrometerkugeln stets nahezu halbirt. Ist die Leitung symmetrisch rechts und links von der Verbindungslinie zwischen Mikrometer und Indifferenzpunkt, so findet stets völliges Auslöschen der Funken statt. Die Erscheinung kann schon an ganz kurzen

Nebenkreisen beobachtet werden, Fig. 24 zeigt eine zweckmässige Anordnung des Versuches. *abcd* ist ein auf Siegellackstützen isolirtes Rechteck von blankem Kupferdraht von 2 mm Durchmesser; es war in meinen Versuchen 80 cm breit, 125 cm lang. Wird der Zuleitungsdraht an den Kugeln 1 und 2 oder auch bei *a* und *b* angebracht, so treten 3—4 mm lange Funken zwischen 1 und 2 auf; es sind überhaupt keine Funken zu erlangen bei Zuleitung zum Punkte *e*, wie in der Figur; eine Verschiebung der Zuleitungsstelle von wenigen Centimetern nach rechts oder links lässt Funken im Mikrometer auftreten. Es ist zu bemerken, dass wir schon Funken von wenigen Hundertsteln Millimetern Länge als wahrnehmbar rechnen.

Der folgende Versuch zeigt, dass die Vorstellung über den Verlauf des Vorganges noch eine Unvollständigkeit in sich schliessen muss. Befestigt man nämlich, nachdem die Zuleitung auf Verschwinden der Funken eingestellt ist, an die eine Mikrometerkugel noch eine weiterführende Leitung, so treten wieder lebhafte Funken auf. Das gleichzeitige Eintreffen der von *e* ausgehenden Welle in 1 und 2 kann durch diese weiterführende Leitung nicht geändert werden. Indessen sieht man leicht, wie auch dieser Versuch sich erklärt. Es wird nämlich mit dem einmaligen Anlauf der Wellen gegen *a* und *b* sein Bewenden nicht haben, sondern dieselben werden reflectirt den Nebenkreis mehrere, vielleicht viele mal durchlaufen und so zu stehenden Schwingungen in demselben Anlass geben. Sind die Wege *e c a* 1 und *e d b* 2 gleich, so werden auch die reflectirten Wellen gleichzeitig in 1 und 2 eintreffen. Fehlen aber die von einer der Kugeln reflectirten Wellen, wie in dem letzten Versuche, so wird zwar nicht die erste von *e* kommende Erschütterung, wohl aber werden die reflectirten Wellen zu Funken Anlass geben. Wir würden uns also vorzustellen haben, dass die in *e* anlangende plötzliche Aenderung die Eigenschwingungen des Nebenkreises anrege, etwa wie der Schlag eines Hammers die Eigenschwingungen eines elastischen Stabes entstehen lässt. Ist diese Vorstellung richtig, so muss die Bedingung für das Verschwinden der Funken in *M* wesentlich

diese sein, dass die Schwingungsdauern der beiden Strecken $e1$ und $e2$ gleich werden. Diese Schwingungsdauern sind bestimmt durch das Product des Selbstpotentials dieser Leiterstücke in die Capacität ihrer Enden, sie sind so gut wie unabhängig vom Widerstande der Zweige. Die folgenden Versuche können zur Prüfung dieser Ueberlegung angestellt werden, sie zeigen sich im Einklange mit derselben.

Stellt man die Zuleitung auf den Indifferenzpunkt ein und berührt die eine Mikrometerkugel mit einem isolirten Leiter, so treten sofort wieder Funken auf, da die Capacität des Zweiges vergrössert wird. Schon eine isolirte Kugel von 2—4 cm Durchmesser genügt. Je grösser indessen die hinzugefügte Capacität ist, desto lebhafter werden die Funken. Ein Berühren im Indifferenzpunkte e hat keinen Einfluss, da er beide Zweige gleichmässig trifft. Die Wirkung der Hinzufügung einer Capacität in den einen Zweig wird aufgehoben durch Hinzufügen der gleichen Capacität in den anderen Zweig. Sie kann auch compensirt werden durch Verschiebung des Zuleitungsdrahtes gegen den belasteten Zweig hin, d. h. durch Verminderung der Selbstinduction derselben. Aehnlich wie die Hinzufügung einer Capacität wirkt die Vergrösserung des Selbstpotentials. Schneidet man den einen Zweig auf und fügt einige Centimeter oder Decimeter aufgerollten Kupferdrahtes ein, so treten die Funken wieder auf. Die vorgenommene Aenderung kann compensirt werden durch Einschaltung der gleichen Länge Kupferdraht in den anderen Zweig oder durch Verschiebung des Kupferdrahtes gegen den geänderten Zweig hin oder durch Hinzufügung einer passenden Capacität an den anderen Zweig. Indessen muss bemerkt werden, dass, wenn die beiden Zweige ungleichartig waren, im allgemeinen nur noch ein Minimum der Funkenlänge, nicht ein völliges Erlöschen erreicht werden konnte.

Sehr kleinen Einfluss hatte der Widerstand der Zweige auf die Erscheinung. Wurden in dem einen Zweige an Stelle des dicken Kupferdrahtes sehr viel dünnere Kupferdrähte oder Neusilberdrähte gesetzt, so war dadurch das Gleichgewicht der Zweige nicht gestört, obwohl der eine Zweig

den hundertfachen Widerstand des anderen hatte. Sehr grosse Flüssigkeitswiderstände freilich machten eine Einstellung auf Funkenlosigkeit unmöglich, und den gleichen Einfluss hatten kurze Luftstrecken, welche in einen der Zweige eingeschaltet wurden.

Das Selbstpotential von Eisendrähten ist für langsam sich ändernde Ströme etwa 8—10 mal grösser als dasjenige gleich langer und gleich dicker Kupferdrähte. Ich vermuthete deshalb, dass kurze Eisendrähte langen Kupferdrähten das Gleichgewicht halten würden. Diese Vermuthung fand sich nicht bestätigt, sondern es blieb Gleichgewicht zwischen den Zweigen erhalten, wenn der eine Kupferdraht durch einen gleich langen Eisendraht ersetzt wurde. Ist überhaupt die bisherige Vorstellung von dem beobachteten Phänomen richtig, so lässt dies sich nur so deuten, dass der Magnetismus des Eisens so schnellen Schwingungen, wie sie hier vorliegen, überhaupt nicht zu folgen vermag und daher ausser Wirksamkeit bleibt. Ein weiter unten zu erwähnender Versuch scheint das Gleiche zu erweisen.

2. Inductionswirkungen ungeschlossener Ströme.

Die in den vorigen Versuchen auftretenden Funken verdanken ihr Entstehen unserer Vermuthung noch der Selbstinduction. Bedenkt man aber, dass die fragliche Inductionswirkung nur von äusserst schwachen Strömen in kurzen geraden Leitern herrührt, so erscheint der Zweifel wohl gerechtfertigt, ob dieselbe wirklich eine ausreichende Erklärung der Funken gebe. Um diesen Zweifel zu beseitigen, versuchte ich, ob die beobachteten electrischen Bewegungen nicht auch in benachbarten Leitungen Wirkungen von entsprechender Grösse äusserten. Ich bog deshalb aus Kupferdraht rechteckige Schliessungsbogen von 10—20 cm Seitenlänge, welche nur eine ganz kurze Funkenstrecke einschlossen. Dieselben wurden isolirt den geraden Leitern, in welchen die electrischen Bewegungen stattfanden, genähert, und zwar so, dass eine Seite des Rechteckes parallel dem Leiter war. Es zeigte sich bei hinreichender Annäherung stets in dem genäherten Leiter ein Funkenstrom, welcher die Entladungen

des Inductoriums begleitete. Am lebhaftesten fielen diese inducirten Funken aus in der Nähe des Entladers, aber auch an der Zuleitung zur Nebenschliessung, sowie an den Zweigen dieser letzteren liessen sie sich wahrnehmen. Sorgfältig wurde constatirt, dass zwischen der inducirenden und inducirten Leitung keine Entladung überging, auch wurde dies durch eingeschobene feste Isolatoren noch besonders verhindert. Hier ist nun ein Irrthum in der Auffassung der Erscheinung kaum möglich. Dass freilich die Induction zwischen zwei einfachen kurzen Drahtlängen, in denen sich nur kleine Electricitätsmengen bewegen, sich demnach bis zur Funkenbildung steigern könne, deutet von neuem auf die ausserordentliche Kürze der Zeit, in welche jene kleinen Electricitätsmengen in den Leitungen hin und her passiren müssen.

Um die Erscheinungen näher zu studiren, wurde das früher als Nebenschliessung benutzte Rechteck nochmals, und zwar als inducirte Leitung benutzt. Wie Fig. 25 andeutet, wurde längs der kurzen Seite desselben in 3 cm Entfernung ein zweiter Kupferdraht gh ausgespannt, welche mit einem beliebigen Punkte des Entladers in Verbindung stand. Solange das Ende h des Drahtes gh frei mündete, traten nur ganz schwache Fünkchen im Mikrometer M auf, welche den Entladungsströmen des Drahtes gh ihr Dasein verdankten. Wurde aber alsdann an h ein isolirter Conductor C — der abgetrennte Conductor einer Electrisirmaschine — angehängt, sodass grössere Electricitätsmengen den Draht zu passiren hatten, so traten Funken im Mikrometer auf, welche ein bis zwei Millimeter an Länge erreichten. Ein electrostatischer Einfluss des Conductors war nicht die Ursache, denn wurde derselbe in g statt in h angehängt, so war er ohne Wirkung. Es war auch nicht der Ladungsstrom des Conductors, sondern allein die durch den Funken veranlasste plötzliche Entladung, welche wirkte. Denn wurden die Kugeln des Entladers so weit auseinander gezogen, dass in ihm kein Funke mehr überging, so blieb auch der inducirte Kreis völlig funkenlos. Nicht jede Art von Funken veranlasste eine hinreichend wirksame Entladung, nur diejenigen Funken, welche vorher

zu kräftigen Nebenfunken Anlass gaben, zeigten sich hier zur Erregung der Inductionswirkung brauchbar. Im secundären Kreis gingen die erregten Funken nicht nur zwischen den Kugeln des Mikrometers, sondern auch von diesen zu anderen isolirt genäherten Leitern über. Die Funken wurden merklich verkürzt durch Verbinden der Kugeln mit Conductoren von grösserer Capacität oder durch Berühren einer derselben mit der Hand; offenbar waren die in Bewegung gesetzten Electricitätsmengen zu klein, um Leiter von grösserer Capacität auf die volle Spannung zu laden. Hingegen wurden die Funken nicht wesentlich geschädigt durch eine Verbindung der beiden Mikrometerkugeln mittelst eines kurzen nassen Fadens. Physiologische Wirkungen des inducirten Stromes waren nicht wahrzunehmen, man konnte die secundäre Leitung berühren oder durch den Körper schliessen, ohne eine Erschütterung zu empfinden.

Gewisse Nebenerscheinungen liessen mich vermuthen, dass die electrische Bewegung in dem Draht gh deshalb so lebhaft inducirend wirkte, weil dieselbe nicht durch einen einfachen Entladungsstrom gebildet werde, sondern oscillatorischer Natur sei. Ich suchte deshalb, die Induction dadurch zu verstärken, dass ich die Bedingungen für das Zustandekommen kräftiger Oscillationen günstiger gestaltete. Insbesondere die folgende Versuchsanordnung entsprach meiner Absicht. Ich hängte wie vorher den Conductor C an die Leitung gh an und zog nun das Funkenmikrometer soweit auseinander, dass nur noch vereinzelte Funken übergingen. Ich hängte alsdann an den noch freien Pol des Ausladers k (Fig. 25) einen zweiten, dem ersten ungefähr gleichen Conductor C'. Es ward dadurch der Funkenstrom wieder sehr lebhaft, und es konnten bei weiterem Auseinanderziehen des Mikrometers merklich längere Funken erhalten werden als vorher. Eine directe Einwirkung der Leitung ik kann nicht die Ursache sein, denn eine solche musste die Wirkung der Strombahn gh schwächen, und es muss also eine Einwirkung des Condensators C' auf den Entladungsstrom von C statthaben. Nehmen wir eine aperiodische Entladung des Conductors C an, so ist eine solche Einwirkung nicht verständlich. Sie wird aber verständlich,

wenn wir die Annahme machen, der inducirende Strom in gh bestehe in einer electrischen Schwingung, welche das eine mal in dem System C — Draht gh — Entlader, das andere mal in dem System C — Draht gh — Draht ik — C' stattfindet. Es ist klar, dass erstens das zweitgenannte System eine kräftigere Eigenschwingung besitzt, und zweitens, dass der Funke in ihm in geeigneterer Lage zur Erregung der Schwingung angebracht ist.

Wir überlassen es dem Folgenden, unsere Auffassung weiter zu bestätigen. Schon jetzt dürfen wir indessen zu ihren Gunsten den Umstand anführen, dass sie eine genauere Darlegung der Rolle zu geben gestattet, welche die Ruhmkorffentladung in dem Versuche spielt. Sind nämlich oscillatorische Bewegungen in der Leitung $C-C'$ für die Erzeugung einer kräftigen Inductionswirkung nöthig, so genügt es nicht, dass der Funke in dieser Leitung in ausserordentlich kurzer Zeit einsetze, sondern er muss auch den Widerstand der Leitung unter einen gewissen Werth hinunterbringen, und zu diesem Ende darf die Stromdichte vom ersten Augenblick an nicht unterhalb einer bestimmten Grenze liegen. Daher erhalten wir nur eine ausserordentlich schwache Inductionswirkung, wenn wir die Conductoren C und C' statt durch den Ruhmkorff durch eine Electrisirmaschine auf entgegengesetztes Potential laden und sich entladen lassen; daher ist die Wirkung ebenfalls sehr schwach bei Anwendung eines kleinen Inductoriums oder bei Einschaltung einer zu langen Funkenstrecke; in allen diesen Fällen ist die Bewegung aperiodisch. Hingegen eine kräftige Ruhmkorffentladung führt Schwingungen und damit eine kräftige Wirkung nach aussen herbei, indem sie die folgenden Functionen übernimmt: Erstens lädt sie die Enden C und C' der Leitung bis zu einem hohen Potential, zweitens führt sie einen plötzlich einsetzenden Funken herbei, drittens hält sie nach Einleitung der Entladung den Widerstand der Luftstrecke auf einem so niedrigen Werth, dass Schwingungen entstehen können. Ist die Capacität der Leitungsenden sehr gross, sind es etwa die Belegungen einer Batterie, so vermag, wie wir wissen, der Entladungsstrom dieser Capacitäten selber den Widerstand der

Funkenstrecke hinreichend herabzusetzen; bei kleinen Capacitäten aber muss diese Function von einer fremden Entladung übernommen werden, und aus diesem Grunde ist unter den Verhältnissen unserer Versuche die Ruhmkorffentladung als Erregerin der Schwingungen unentbehrlich.

Da in dem letztbesprochenen Versuch die inducirten Funken mehrere Millimeter Länge hatten, so zweifelte ich nicht, dass auch bei weit grösserem Abstand der wirkenden Drahttheile noch Funken sich würden erzielen lassen, und ich suchte deshalb einige Abänderungen des Versuchs, welche Interesse boten, herzustellen. Dem inducirenden Strom gab ich die Gestalt einer geraden Linie (Fig. 26). Seine Enden wurden durch die Conductoren C und C' gebildet. Dieselben hatten einen Abstand von 3 m und waren verbunden durch einen 2 mm dicken Kupferdraht, welcher in seine Mitte den Entlader des Inductoriums aufnahm. Der inducirte Strom war derselbe wie in den vorigen Versuchen, also 80 cm breit, 120 cm lang. Wurde nun die kürzeste Entfernung zwischen beiden Leitern gleich 50 cm gemacht, so waren noch inducirte Funken von 2 mm Länge zu erhalten; wurde die Entfernung grösser, so nahm die Funkenlänge schnell ab, doch war noch bei 1,5 m kürzester Entfernung ein regelmässiger Funkenstrom wahrnehmbar. Man konnte sich ohne Störung des Versuchs zwischen der inducirenden und der inducirten Leitung bewegen. Dass die beobachtete Erscheinung wirklich in der geradlinigen Strombahn ihre Ursache hatte, wurde durch einige Controlversuche wiederum bestätigt. Entfernte man die eine oder beide Hälften der geradlinigen Leitung, so hörten die Funken im Mikrometer auf, wenn auch das Inductorium weiter arbeitete. Ebenso hörten dieselben auf, wenn die Kugeln des Entladers bis zur Verhinderung der Funken in ihm auseinander gezogen wurden. Da hierbei die electrostatischen Spannungen an den Enden der Conductoren C und C' nur wachsen, so beweist dies, dass diese Spannungen nicht die Ursache der Funken im Mikrometer sind.

Die inducirte Strombahn war bisher geschlossen, es lag aber nahe, zu vermuthen, dass in einer ungeschlossenen Strombahn die Induction sich nicht weniger würde geltend machen.

Es wurde deshalb parallel dem geradlinigen Drahte des vorigen Versuchs in 60 cm Abstand ein zweiter Kupferdraht isolirt ausgespannt. Der letztere Draht war etwas kürzer als der erste, an seinen Enden waren zwei isolirte Kugeln von 10 cm Durchmesser befestigt, in seine Mitte wurde das Funkenmikrometer eingefügt. Wurde nun das Inductorium in Gang gesetzt, so begleitete ein Funkenstrom in der secundären Leitung den Funkenstrom des Inductoriums. Indessen ist hier Vorsicht in der Auffassung des Versuchs geboten, denn die beobachteten Funken sind nicht lediglich Folgen der Induction. Die alternirende Bewegung in der Leitung CC' ist ja superponirt der eigentlichen Ruhmkorffentladung. Die letztere aber bedingt während ihres ganzen Verlaufs eine Ladung des Conductors C in dem einen, des Conductors C' in dem anderen Sinne. Diese Ladungen hatten auf den geschlossenen Kreis der vorigen Versuche keinen Einfluss, in der gegenwärtigen unterbrochenen Leitung aber bedingen sie durch lediglich electrostatische Influenz entgegengesetzte Ladungen in den beiden Theilen der Leitung und damit Funken im Mikrometer. In der That, ziehen wir hier die Kugeln des Entladers bis zum Erlöschen der Funken in ihm auseinander, so bleiben im Mikrometer, wenn auch schwächere Funken bestehen. Diese entsprechen der electrostatischen Influenz, sie überdecken die Wirkung, welche wir allein darstellen wollen.

Es gibt indessen ein einfaches Mittel, die störenden Funken zu beseitigen. Dieselben fallen fort, wenn wir eine schlecht leitende Verbindung zwischen den Kugeln des Mikrometers herstellen, am einfachsten mit Hülfe eines nassen Fadens. Die Leitungsfähigkeit eines solchen reicht offenbar hin, um die Strömung den relativ langsamen Aenderungen der Ruhmkorffentladung folgen zu lassen, aber sie reicht, wie wir bereits sahen, nicht hin, um bei den äusserst geschwinden Oscillationen der geradlinigen Leitung den Ausgleich der Electricitäten zu vermitteln. Erzeugen wir nach Anbringung des Fadens wiederum in der primären Leitung den Funken, so treten auch in der secundären Leitung wieder lebhafte Funken auf, dieselben sind nun lediglich die Folgen der

schnellen Schwingungen in der primären geradlinigen Leitung. Ich habe versucht, in welchem Abstand sich diese Wirkung noch würde geltend machen. Bei 1,2 m Abstand der parallelen Drähte waren die Funken noch recht merklich, die grösste senkrechte Entfernung, in welcher noch Funken regelmässig beobachtet werden konnten, betrug 3 m. Da die electrostatische Einwirkung schneller mit der Entfernung abnimmt, als die Inductionswirkung, so war bei den grösseren Entfernungen die Complication des Versuchs durch die Zuhülfenahme des nassen Fadens überflüssig, auch ohne dieselbe hatten nur solche Entladungen, welche Schwingungen im primären Draht erregen, Funken in der sekundären Leitung zur Folge.

Ich glaube, dass hier zum ersten mal die Wirkung geradliniger ungeschlossener Ströme aufeinander, welche in der Theorie eine so grosse Rolle spielt, thatsächlich in die Erscheinung gerufen ist.

3. Resonanzerscheinungen.

Das Vorhandensein sehr schnell sich ändernder Ströme von starker Inductionswirkung in den Leitern, welche mit dem Entladungskreise in Zusammenhang stehen, kann als durch die Versuche bewiesen angesehen werden. Das Vorhandensein regelmässiger Schwingungen indessen wurde nur angenommen, um verhältnissmässig wenige Erscheinungen zu erklären, von welchen sich vielleicht auch in anderer Weise Rechenschaft geben liesse. Es würde aber das Vorhandensein solcher Schwingungen, so schien mir, erwiesen werden, wenn es gelänge, resonanzartige Beziehungen zwischen den beiden aufeinander wirkenden Stromkreisen nachzuweisen. Ein regelmässig oscillirender Strom muss nach dem Princip der Resonanz unter übrigens ähnlichen Umständen eine viel grössere Inductionswirkung ausüben auf einen Stromkreis von gleicher Schwingungsdauer, als auf einen solchen von nur wenig abweichender Periode.[1]) Lässt man also zwei Stromkreise aufeinander wirken, von welchen man nahezu gleiche Schwingungsdauer voraussetzen darf, und ändert nun die Capa-

1) Vgl. Oberbeck, Wied. Ann. **26.** p. 245. 1885.

cität oder das Selbstpotential und damit die Schwingungsdauer eines derselben continuirlich ab, so muss sich die Resonanz dadurch äussern, dass für bestimmte Werthe dieser Grössen die Inductionswirkung beträchtlich stärker ausfällt, als für die beiderseits benachbarten Werthe.

Nach diesem Principe wurden die folgenden Versuche angestellt, welche nach einigem Tasten vollständig der Absicht entsprechend verliefen. Die Versuchsanordnung ist nahezu die durch Fig. 26 dargestellte, nur waren jetzt für die Leitungen etwas andere Verhältnisse gewählt. Als primärer Stromträger diente ein 2,6 m langer, 5 mm starker, genau gerader Kupferdraht. In seiner Mitte war er durchschnitten, um die erregende Funkenstrecke aufzunehmen. Die beiden kleinen Kugeln, zwischen welchen die Entladung stattfand, waren unmittelbar auf den Draht aufgesetzt und mit den Polen des Inductoriums verbunden. An seinen Enden trug der Draht zwei Kugeln von 30 cm Durchmesser, von starkem Zinkblech gefertigt. Dieselben konnten auf dem Drahte verschoben werden. Da sie in electrischem Sinne stets die Enden der Stromleitung bildeten, so konnte hierdurch der Strom leicht verkürzt und verlängert werden. Der secundäre Stromträger war so abgemessen, dass er der Vermuthung nach eine etwas kürzere Schwingungsdauer als der primäre hatte; er bestand aus Kupferdraht von 2 mm Durchmesser und hatte die Gestalt eines Quadrats von 75 cm Seitenlänge. Es wurde nun der kürzeste Abstand der beiden Leitungen gleich 30 cm gewählt und dem primären Strom zunächst seine volle Länge gelassen. Die Länge der grössten Funken im inducirten Kreise war unter diesen Umständen 0,9 mm. Berührte man die beiden Pole des Kreises mit zwei isolirten Metallkugeln von 8 cm Durchmesser, so stieg die Funkenlänge und konnte bei passender Annäherung der beiden Kugeln aneinander auf 2,5 mm gebracht werden. Wurden hingegen die beiden Pole mit zwei Conductoren von sehr grosser Oberfläche berührt, so sank die Funkenlänge auf einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters herab. Ganz analoge Erscheinungen traten ein, wenn die Pole des secundären Kreises mit den Platten eines Kohlrausch'schen

Condensators verbunden wurden. Bei grossem Abstand der Platten wirkte die Vermehrung der Capacität förderlich auf die Funkenlänge ein, wurden aber die Platten einander genähert; so nahm die Funkenlänge wieder bis zu sehr kleinen Werthen ab. Am bequemsten konnte die Capacität des secundären Kreises dadurch regulirt werden, dass über seine beiden Enden zwei parallele Stücke Draht gehängt wurden, deren Abstand und Länge geändert wurden. Bei sorgfältigem Reguliren stieg die Funkenlänge auf 3 mm und nahm dann ab, sowohl wenn die Drähte verlängert, als wenn sie verkürzt wurden. Dass Vermehrung der Capacität die Funkenlänge vermindert, erscheint als das Natürliche, dass sie dieselbe vermehrt, dürfte schwer anders als durch Resonanz zu erklären sein.

Waren die vorigen Versuche richtig gedeutet, so hatte der secundäre Stromkreis ohne hinzugefügte Capacität eine etwas kürzere Periode als der primäre. Es musste daher auch Resonanz eintreten, wenn die Schwingungen des primären beschleunigt wurden. In der That, als ich in der vorhin angedeuteten Weise die Länge des primären Kreises verringerte, wuchs die Funkenlänge, sie erreichte ein Maximum von wiederum 3 mm, wenn die Entfernung der Mittelpunkte der Endkugeln etwa 1,5 m betrug, und nahm wieder ab bei weiterer Annäherung der Kugeln. Man könnte glauben, dass nun die Funkenlänge sich noch weiter würde steigern lassen, wenn wieder, wie vorhin, die Capacität des secundären Kreises vermehrt würde. Das ist nicht der Fall, das Anhängen derselben Drähte, welche vorhin die Funkenlänge vermehrten, setzt dieselbe jetzt auf etwa 1 mm herunter. Es stimmt dies mit unserer Auffassung der Erscheinung; was vorhin die Gleichheit der Schwingungsdauern herbeiführte, zerstört jetzt die auf anderem Wege erreichte Gleichheit. Am beweiskräftigsten erschien der Versuch, wenn er in folgender Weise angestellt wurde: Das Funkenmikrometer war auf eine feste Funkenlänge von 2 mm eingestellt. War alsdann der secundäre Kreis in seiner ursprünglichen Verfassung, und der primäre Kreis 1,5 m lang, so gingen die Funken regelmässig über. Die Funken erloschen vollständig, wenn dem secundären Kreis in erwähnter Weise eine kleine Capacität hinzu-

gefügt wurde; sie traten wieder auf, wenn alsdann der primäre Strom auf 2,6 m Länge gebracht wurde; sie erloschen zum zweiten mal, wenn die dem secundären Kreis hinzugefügte Capacität verdoppelt wurde, und sie konnten zum nochmaligen Auftreten und Verschwinden durch fortgesetzte Vermehrung der Capacität des verlängerten primären Stromes gebracht werden. Der Versuch zeigt recht deutlich, dass nicht in den Verhältnissen einer der beiden Strombahnen, sondern in der Harmonie derselben das Moment zu suchen ist, welches eine kräftige Wirkung bedingt.

Die Länge der inducirten Funken stieg bei grösserer Annäherung der beiden Leitungen beträchtlich über die bisher genannten Werthe hinaus. Bei einer Entfernung von 7 cm zwischen beiden Kreisen und Einstellung auf genaue Resonanz gelang es, inducirte Funken von 7 mm Länge zu erhalten, dabei waren dann die im inducirten Leiter auftretenden electromotorischen Kräfte fast ebenso gross, wie die im inducirenden.

In den bisherigen Versuchen wurde die Resonanz hergestellt durch Aenderung des Selbstpotentials und der Capacität des primären Kreises, sowie der Capacität des secundären Kreises. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Aenderung der Selbstinduction des secundären Kreises ebenfalls benutzt werden kann. Es wurde eine Reihe von Rechtecken *abcd* (Fig. 26) hergestellt, in welchen den Seiten *ab* und *cd* ihre Längen gelassen wurden, in welchen aber für *ac* und *bd* immer längere Drähte, von 10 cm anfangend bis zu 250 cm, eingeschaltet wurden. Es zeigte sich ein ausgesprochenes Maximum der Funkenlänge für eine Länge des Rechtecks von 1,8 m. Um einen Anhalt für die Beurtheilung der quantitativen Verhältnisse zu geben, habe ich bei verschiedenen Längen des inducirten Kreises die grössten Funken, welche auftraten, gemessen. Fig. 27 veranschaulicht die Resultate. Als Abscissen sind die Gesammtlängen der inducirten Leitung, als Ordinaten die maximalen Funkenlängen aufgetragen. Die Punkte bezeichnen die einzelnen Beobachtungen. Eine grosse Unsicherheit wohnt diesen wie allen Messungen über Funkenlängen bei, diese Unsicherheit vermag das Hauptresultat nicht

zu verdecken. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde nicht allein die Länge der Seiten *ab* und *cd*, sondern auch ihr Abstand, welcher gleich 30 cm war, und ihre Lage constant erhalten, die Seiten *ac* und *bd* aber wurden aus Drähten von allmählich wachsender Länge, welche zu lockeren Spiralen gerollt waren, gebildet. Fig. 28 stellt die gewonnenen Resultate dar. Das Maximum fällt hier auf eine etwas grössere Drahtlänge als vorher. Man darf vermuthen, dass dies daher rühre, dass hier durch die Vermehrung der Länge nur das Selbstpotential, dort sowohl das Selbstpotential als die Capacität gesteigert wurde.

Einige Versuche wurden angestellt, um zu erfahren, wie sich die Erscheinungen ändern würden durch Aenderung des Widerstandes der secundären Leitung. Es wurde in dieser Absicht der Draht *cd* des Rechtecks ersetzt durch verschiedene dünne Kupfer- und Neusilberdrähte, wodurch der Widerstand des secundären Kreises bis auf das Hundertfache gesteigert wurde. Auf die Funkenlänge hatte diese Aenderung einen sehr kleinen, auf das Eintreten der Resonanz, d. h. auf die Schwingungsdauer gar keinen Einfluss.

Weitere Versuche sollten über den Einfluss vorhandenen Eisens Aufschluss geben. Es wurde dabei der Draht *cd* theils umgeben mit einer Eisenröhre, theils ersetzt durch einen Eisendraht. Keine dieser Aenderungen hatte einen merklichen Einfluss nach irgend einer Richtung. Auch hier wird die Vermuthung nahegelegt, dass der Magnetismus des Eisens äusserst schnellen Schwingungen nicht zu folgen vermag und sich denselben gegenüber indifferent verhält. Leider liegen keine Erfahrungen darüber vor, welchen Einfluss die Anwesenheit des Eisens auf die oscillirende Entladung Leydener Flaschen hat.

4. Schwingungsknoten.

Die Schwingungen, welche wir in der inducirten Strombahn hervorriefen, und welche durch die Funken im Mikrometer gemessen werden, sind nicht die einzigen, aber die einfachsten in der Strombahn möglichen. Während an den Enden das Potential zwischen zwei Grenzen beständig hin und her

oscillirt, behält es in der Mitte der Strombahn stets den gleichen mittleren Werth bei. Es bildet daher diese Mitte einen Knotenpunkt der electrischen Schwingung, und die Schwingung hat nur diesen einen Knotenpunkt. Es lässt sich nun das Vorhandensein desselben auch experimentell nachweisen, und zwar auf zweierlei Weisen. Einmal kann dies geschehen, indem man eine isolirte kleine Kugel der Drahtleitung nähert. Der mittlere Werth des Potentials der kleinen Kugel kann von dem des benachbarten Drahtstückes nicht merklich verschieden sein, Funken zwischen der Kugel und dem Draht können daher nur darin ihren Ursprung haben, dass das Potential des benachbarten Punktes der Leitung hinreichend grosse Oscillationen um den Mittelwerth ausführt. Die Funken müssen daher lebhaft auftreten an den Enden der Leitung, sie müssen ausbleiben hingegen in der Nähe des Knotenpunktes. Und so verhält es sich in der That, nur tritt freilich ein völliges Ausbleiben der Funken bei Berührung des Knotenpunktes nicht ein, sondern nur eine Herabminderung auf einen minimalen Werth. Die zweite Art, den Knotenpunkt nachzuweisen, ist deutlicher. Man regulirt den inducirten Kreis auf Resonanz mit dem inducirenden und stellt das Funkenmikrometer auf eine Funkenlänge, welche ohne Wirkung der Resonanz nicht mehr erreicht werden kann. Berührt man nun mit einem Conductor von einiger Capacität irgend einen Punkt der Leitung, so ist zu erwarten, dass dadurch im allgemeinen die Resonanz gestört werde, und die Funken erlöschen, nur eine Berührung im Knotenpunkt kann die Schwingungsdauer nicht beeinträchtigen. In der That entspricht dem der Erfolg des Versuchs. Die Mitte des Drahtes *cd* kann man mit einer isolirten Kugel oder mit der Hand berühren oder sie sogar metallisch mit der Gasleitung verbinden, ohne dass am Funken eine Aenderung sich zeigte, die gleichen Eingriffe an den Seitenzweigen oder den Polen ausgeführt, haben Erlöschen der Funken zur Folge.

Nachdem so die Möglichkeit dargethan war, experimentell einen Knotenpunkt nachzuweisen, schien mir der Versuch lohnend, eine inducirte Schwingung mit zwei Knotenpunkten

herzustellen. Ich verfuhr dabei in folgender Weise. Der gerade inducirende Strom CC' und der rechteckige inducirte $abcd$ wurden aufgestellt wie in den früheren Versuchen und auf Resonanz gebracht. Es wurde alsdann dem Rechteck $abcd$ ein genau gleiches $efgh$ in der Weise, wie Fig. 29 es andeutet, gegenübergestellt und die benachbarten Pole beider verbunden, also 1 mit 3 und 2 mit 4 (Fig. 29). Das ganze System bildet einen metallisch geschlossenen Stromkreis, und die tiefste oder Grundschwingung, welche in ihm möglich ist, hat zwei Knotenpunkte. Da die Periode dieser Schwingung mit der Periode jeder der beiden Hälften und so mit der Periode des primären Leiters nahe übereinstimmen muss, so war die Vermuthung, dass sich Schwingungen ausbilden würden, welche in den Verbindungsstellen 1, 3 und 2, 4 zwei Bäuche, in den Mitten von cd und gh aber zwei Knotenpunkte haben würden. Gemessen wurden diese Schwingungen immer noch durch die Funkenlänge zwischen den Polen 1 und 2, welche durch die Kugeln des Mikrometers gebildet waren. Die Resultate des Versuches waren die folgenden: Zunächst zeigte sich gegen die Erwartung, dass durch Anhängen des Rechtecks $efgh$ die Schlagweite zwischen 1 und 2 bedeutend vermindert wurde. Von etwa 3 mm sank sie auf 1 mm herab. Aber gleichwohl zeigte sich, dass immer noch eine Resonanz zwischen dem primären Kreise und dem secundären stattfand. Denn jede Aenderung an $efgh$ setzte die Funkenlänge noch weiter herunter, mochte die Aenderung in einer Verlängerung oder in einer Verkürzung des Rechtecks bestehen. Ferner ergab sich, dass wirklich die beiden Knotenpunkte, welche erwartet wurden, vorhanden waren. Aus cd und gh wurden nur weit schwächere Funken, als aus ae und bf gegen eine genäherte Kugel erhalten. Und es liess sich auch nachweisen, dass diese Knotenpunkte eben derjenigen Schwingung angehörten, welche durch Resonanz verstärkt den Funken 1—2 lieferte. Denn eine Berührung in cd oder gh schädigte die Funkenlänge zwischen 1 und 2 nicht, wohl aber eine Berührung an jeder anderen Stelle.

Der Versuch lässt sich in der Weise abändern, dass man eine der Verbindungen 1—3 oder 2—4, etwa die letz-

tere aufhebt. Da an diesen Stellen für die erregte Schwingung die Stromstärke stets Null ist, so kann dieser Eingriff die Schwingung nicht wesentlich stören. In der That lässt sich auch nach Unterbrechung der Verbindung auf gleiche Weise wie vorher zeigen, dass Resonanz statthat, und dass die dieser Resonanz entsprechende Schwingung zwei Knoten an denselben Stellen wie vorher besitzt. Es liegt indessen jetzt die Sache insofern anders, als die Schwingung mit zwei Knotenpunkten nicht mehr die tiefste mögliche Schwingung ist; vielmehr wird die Schwingung mit grösster Periode eine solche sein, welche nur einen Knotenpunkt zwischen *a* und *e* besitzt, und für welche die grössten Spannungen an den Polen 2 und 4 auftreten. Nähert man nun die an diesen Polen befindlichen Kugeln einander, so findet man, dass auch zwischen ihnen eine schwache Funkenbildung statthat, und man wird vermuthen, dass diese Funken einer wenn auch schwachen Erregung der Grundschwingung zuzuschreiben sind. Diese Vermuthung kann durch die folgende Weiterführung des Versuches fast zur Gewissheit erhoben werden. Wir unterbrechen den Funken zwischen 1 und 2 und richten unsere Aufmerksamkeit auf die Länge des Funkens zwischen 2 und 4, welcher die Intensität der Grundschwingung misst. Wir vermehren nun die Schwingungsdauer des primären Stromleiters durch Ausziehen auf die volle Länge und Hinzufügen von Capacität. Wir finden, dass dabei die beobachteten Funken bis zu einer Maximallänge von einigen Millimetern wachsen, um alsdann wieder abzunehmen. Sie haben offenbar ihren grössten Werth dann, wenn die Schwingung des primären Stromes mit der Grundschwingung übereinstimmend geworden ist. Und es lässt sich, während die Funken zwischen 2 und 4 ihre grösste Länge haben, leicht zeigen, dass diesen Funken nunmehr nur ein Knotenpunkt entspricht. Denn nur zwischen *a* und *e* kann die Leitung ohne Schädigung des Funkens berührt werden, während die Berührung der vorherigen Knotenpunkte den Funkenstrom unterbricht. Auf diese Weise ist es also möglich, in demselben Leiter einmal vorzugsweise die Grundschwingung, das andere mal vorzugsweise die erste Oberschwingung zu erregen.

Die Frage, ob es möglich sei, auch Schwingungen mit mehreren Knoten nachzuweisen, habe ich einstweilen so wenig wie ein Reihe weiterer Fragen zu beantworten gesucht. Da schon die bisherigen Resultate nur bei genauer Aufmerksamkeit auf geringfügige Aenderungen zu erhalten waren, so schien es mir nicht wahrscheinlich, dass die Antwort auf weitergehende Fragen unzweideutig ausfallen würde. Die sich darbietenden Schwierigkeiten liegen sowohl in der Natur der Beobachtungsmethode, als auch in der Natur der beobachteten electrischen Bewegungen. Wenn sich die letztere auch unzweideutig als Schwingungen offenbarten, so tragen sie doch auf der anderen Seite den Charakter wenig regelmässiger Schwingungen zur Schau. Ihre Intensität wechselt von Entladung zu Entladung beträchtlich, das verhältnissmässig geringe Hervortreten der Resonanz lässt auf eine starke Dämpfung schliessen; manche Nebenerscheinungen deuten an, dass sich den regelmässigen Schwingungen unregelmässige Bewegungen überlagern, wie dies auch in den complicirten Leitersystemen nicht anders zu erwarten ist. Wollen wir unsere Schwingungen in Bezug auf ihre mathematischen Verhältnisse mit einer besonderen Form akustischer Schwingungen vergleichen, so dürfen wir nicht die in gleichmässiger Stärke lang andauernden harmonischen Schwingungen von Stimmgabeln oder Saiten wählen, sondern etwa die schnell verklingenden, mit unregelmässigen Bewegungen vermischten Schwingungen, welche hölzerne Stäbe beim Anschlag mit einem Hammer ergeben. Auch in der Akustik müssen wir uns mit Andeutungen der Resonanz, der Knotenbildung u. s. w. begnügen, sobald es sich um Schwingungen der letztgenannten Art handelt.

Um eine Wiederholung der Versuche mit gleichem Erfolge zu ermöglichen, muss ich noch eine Bemerkung hinzufügen, deren Bedeutung zunächst nicht klar erscheinen dürfte. Bei allen beschriebenen Versuchen war die Aufstellung der Apparate eine solche, dass der Funke des Inductoriums vom Ort des Funkens im Mikrometer aus sichtbar war. Aendert man diese Bedingung ab, so erhält man wohl qualitativ die gleichen Erscheinungen, aber die Funkenlängen erscheinen

vermindert. Ich habe dieser Erscheinung eine besondere Untersuchung gewidmet, welche ich getrennt von der vorliegenden zu veröffentlichen beabsichtige.

5. Zur Theorie.

Es wäre in hohem Maasse wünschenswerth, auf experimentellem Wege Aufschluss über die quantitativen Verhältnisse der Schwingungen zu erhalten. Da sich jedoch hierfür einstweilen ein Weg nicht zeigt, so rufen wir die Theorie an, um wenigstens einen Anhalt für diese Verhältnisse zu gewinnen. Die Theorie der electrischen Schwingungen, welche durch Sir W. Thomson, v. Helmholtz und Kirchhoff entwickelt worden ist, hat sich bewährt sowohl für die Oscillationen offener Inductionsapparate, als für die oscillirende Flaschenentladung[1]); wir dürfen daher überzeugt sein, dass sie auch in ihrer Anwendung auf die vorliegenden Erscheinungen wenigstens der Ordnung nach richtige Resultate ergeben wird.

Als das wichtigste Element erscheint zunächst die Schwingungsdauer. Als ein Beispiel, welches der Rechnung zugänglich ist, bestimmen wir die (einfache. oder halbe) Schwingungsdauer T, welche dem von uns zu den Resonanzversuchen benutzten primären Leiter eigenthümlich war. Mit P sei bezeichnet der Selbstinductionscoëfficient dieses Leiters in magnetischem Maass, in Centimetern gemessen; mit C die Capacität eines Endes desselben, in electrostatischem Maass, also ebenfalls in Centimetern gemessen; endlich mit A die Geschwindigkeit des Lichtes in Centimetern/Secunde. Es ist alsdann, wenn der Widerstand als klein vorausgesetzt ist, $T = \pi \sqrt{PC}/A$. In unserem Versuche bestand die Capacität der Leitungsenden zum grössten Theil in derjenigen der daselbst angebrachten Kugeln, wir werden keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn wir für C den Radius dieser Kugeln oder $C = 15$ cm setzen. Was das Selbstpotential P anlangt, so war es dasjenige eines geraden Drahtes, dessen Durchmesser $d = {}^1/_2$ cm, und dessen Länge $L = 150$ cm

1) Lorenz, Wied. Ann. 7. p. 161. 1879.

für den Fall der Resonanz war. Nach der Neumann'schen Formel $P = \int\int \cos\varepsilon / r\, ds\, ds'$ berechnet, wird für einen solchen Draht $P = 2L\{\log \text{nat}(4L/d) - 0.75\}$ und hiernach für unseren Versuch $P = 1902$ cm.

Allerdings steht es bekanntlich durchaus nicht fest, ob für ungeschlossene Ströme die Neumann'sche Formel dürfe angewandt werden; vielmehr schliesst die allgemeinste, mit den bisherigen Erfahrungen verträgliche Formel, wie sie durch v. Helmholtz[1]) aufgestellt ist, noch eine unbekannte Constante k ein. Nach der allgemeinen Formel berechnet, wird für einen geradlinigen cylindrischen Draht von der Länge L und dem Durchmesser d: $P = 2L\{\log \text{nat}(4L/d) - 0{,}75 + {}^1/_2(1-k)\}$. Setzen wir darin $k = 1$, so kommen wir zum Neumann'schen Werthe, setzen wir $k = 0$ oder $k = -1$, so erhalten wir diejenigen Werthe, welche den Theorien von Maxwell und von Weber entsprechen. Nehmen wir an, dass wenigstens einer dieser Werthe der richtige sei, und schliessen demnach die Annahme aus, dass k einen sehr grossen negativen oder positiven Werth besitze, so kommt uns wenig auf den wahren Werth von k an. Denn die mit den verschiedenen Werthen von k berechneten Potentiale unterscheiden sich um weniger als ein Sechstel ihrer Grösse, und wenn also das Potential $P = 1902$ cm etwa nicht zu der Drahtlänge 150 cm gehört, so gehört es doch zu einer wenig davon verschiedenen Länge unseres primären Leiters. Aus den Werthen von P und C ergibt sich die Länge $\pi\sqrt{CP}$ zu 531 cm. Dies ist diejenige Strecke, welche das Licht während der Dauer einer Schwingung zurücklegt, es ist zugleich die Wellenlänge der electrodynamischen Wellen, welche die Maxwell'sche Anschauung als Wirkung der Schwingungen nach aussen voraussetzt. Die Schwingungsdauer T selbst ergibt aus jener Länge gleich 1,77 Hundertmillionteln Secunde, und damit ist die Angabe gerechtfertigt, welche wir im Eingang über die Grössenordnung derselben machten.

Wenden wir jetzt unser Augenmerk dem wenigen zu,

---

1) v. Helmholtz, Abhandlungen. 1. p. 567.

was die Theorie über die Dämpfungsverhältnisse der Schwingungen auszusagen vermag. Damit überhaupt in der ungeschlossenen Leitung Schwingungen möglich seien, muss der Widerstand derselben kleiner als $2A\sqrt{P/C}$ sein. Für unsere primäre Leitung ist $\sqrt{P/C} = 11{,}25$; da nun die Geschwindigkeit A gleich 30 Erdquadrant/Secunde, also gleich 30 Ohm ist, so ist für unseren Versuch die zulässige Grenze für w gleich 676 Ohm. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass der eigentliche Widerstand einer kräftigen Entladung unterhalb dieser Grenze liegt, und es wird sich also von Seiten der Theorie kein Widerspruch gegen die Annahme von Schwingungen erheben. Liegt der wirkliche Werth des Widerstandes einigermassen von jenem Grenzwerth entfernt, so verhält sich die Amplitude einer Schwingung zur Amplitude einer unmittelbar folgenden wie $1 : e^{-(wT/2P)}$. Die Anzahl der Schwingungen, welche sich folgen bis zur Verminderung der Amplitude auf ihren 2,71. Theil ist demnach gleich $2P/wT$ oder gleich $2A\sqrt{P/C}/\pi w$. Sie verhält sich also zu 1 wie der π. Theil des berechneten Grenzwerthes zum wirklichen Werth des Widerstandes oder wie 215 Ohm zu w. Leider ist uns über den wahren Werth des Widerstandes einer Funkenstrecke nicht einmal eine Schätzung möglich. Vielleicht dürfen wir als sicher betrachten, dass dieser Widerstand nicht weniger als einige Ohm betragen könne, da selbst der Widerstand starker Lichtbogen nicht unter derartige Werthe hinuntergeht. Daraus würde folgen, dass die Zahl der in Betracht kommenden Wellen nach Zehnern, nicht aber nach Hunderten oder Tausenden zu rechnen ist. Dies entspricht auch ganz dem Charakter der Erscheinungen, wie schon am Schlusse des vorigen Abschnittes angedeutet wurde. Es entspricht auch dem Verhalten der nächstverwandten Erscheinung, der oscillirenden Flaschenentladung, bei welcher wir ebenfalls nur eine recht beschränkte Zahl von Schwingungen in merklicher Stärke sich folgen sehen.

Anders als in dem bisher allein berücksichtigten primären Strome liegen die Verhältnisse im rein metallischen secundären Leiter. Hier würde nach der Theorie die erregte Bewegung erst nach Tausenden von Schwingungen zu Ruhe

kommen. Es liegt kein Grund vor, an der Richtigkeit dieses Ergebnisses zu zweifeln, eine vollständigere Theorie würde freilich noch die Rückwirkung auf die primäre Leitung zu berücksichtigen haben und dabei vermuthlich auch für den secundären Kreis zu grösseren Werthen der Dämpfung gelangen.

Zum Schlusse werfen wir noch die Frage auf, ob die von uns beobachteten Inductionswirkungen der Schwingungen von der Ordnung derjenigen waren, welche die Theorie vermuthen lässt, oder ob sich hier etwa directe Widersprüche zwischen den Erscheinungen und unserer Deutung derselben offenbaren? Wir können die Frage durch folgende Ueberlegung erledigen. Zunächst bemerken wir, dass der Maximalwerth der electromotorischen Kraft, welche die Schwingung in ihrer eigenen Strombahn inducirt, nahezu gleich sein muss der maximalen Spannungsdifferenz der Enden. Denn wenn die Schwingungen ungedämpft wären, würde sogar vollkommene Gleichheit zwischen beiden Grössen bestehen, da alsdann in jedem Augenblicke die Spannungsdifferenz der Enden und die electromotorische Kraft der Induction sich das Gleichgewicht hielten. Nun ist in unseren Versuchen die Potentialdifferenz der Enden von solcher Grösse, dass ihr eine Schlagweite von etwa 7—8 mm entspricht, und eine derartige Schlagweite stellt also den Werth der grössten Inductionswirkung der Schwingung in ihrer eigenen Bahn dar. Wir bemerken zweitens, dass in jedem Augenblicke die im secundären Kreis inducirte electromotorische Kraft sich zu der im primären Kreis inducirten verhält, wie das Potential p des primären Kreises auf den secundären zu dem Eigenpotential P des primären. Für unsere Resonanzversuche bietet eine angenäherte Berechnung von p nach bekannten Formeln keine Schwierigkeiten, es fand sich p in den verschiedenen Versuchen zwischen dem neunten und dem zwölften Theile von P liegend. Danach dürfen wir schliessen, dass die maximale electromotorische Kraft, welche unsere Schwingung in dem secundären Kreise hervorruft, von solcher Stärke ausfallen werde, dass sie zu Funken von $^1/_2$ bis $^2/_3$ mm Länge Veranlassung gibt. Und somit lässt die Theorie

auf der einen Seite unter allen Umständen sichtbare Funken im secundären Kreise erwarten, auf der anderen Seite aber sehen wir auch, dass wir für Funken von mehreren Millimetern Länge nur dann eine Erklärung geben können, wenn wir annehmen, dass mehrere aufeinander folgende Inductionswirkungen sich verstärken. Wir werden also auch von Seiten der Theorie dazu gedrängt, die von uns beobachteten Erscheinungen als Resonanzwirkungen anzusprechen.

Eine weitere Anwendung der Theorie auf die vorliegenden Erscheinungen dürfte erst dann nutzbringend sein, wenn es gelingen sollte, auf irgend eine Weise die Schwingungsdauern direct zu messen. Eine solche Messung würde mehr als eine Bestätigung der Theorie, sie würde eine Erweiterung derselben mit sich bringen. Die Absicht der vorliegenden Arbeit beschränkt sich darauf, zu zeigen, dass und auf welche Weise auch in kurzen metallischen Leitern die diesen Leitern eigenthümlichen Schwingungen erregt werden können.

Karlsruhe, im März 1887.

VII. *Ueber Luftelectricität; von R. Nahrwold.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—6.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich nachgewiesen, dass durch Electricität, welche aus einer Spitze in einen nach der Erde abgeleiteten Behälter ausströmt, vornehmlich die in der eingeschlossenen Luft schwebenden Staubtheilchen electrisirt werden. Dieselben erreichen dann schnell die Wände des Gefässes und bleiben, wenn diese mit Glycerin bestrichen sind, an denselben kleben, sodass ein solcher Behälter durch das Ausströmen von Electricität aus einer Spitze wesentlich schneller staubfrei gemacht werden kann, als wenn man nach dem Vorgange von Tyndall[2]) den Staub sich allmählich setzen lässt.

1) R. Nahrwold, Wied. Ann. **5.** p. 460. 1878.

2) Tyndall, Am. Journ. of Sc. and Arts 1876. p. 305.

Diese Wirkung der aus einer Spitze ausströmenden Electricität auf fein vertheilte, in der Luft schwebende Materie ist — soviel mir bekannt — zuerst von mir in der oben angeführten Abhandlung beschrieben worden. Später ist sie auch von anderer Seite beobachtet und weiter verfolgt worden, doch dürfte ein Experiment von Interesse sein, durch welches diese Erscheinung in frappanter Weise gezeigt wird. Die bezüglichen Versuche sind im Anfange des vorigen Sommersemesters ausgeführt und stimmen in ihren Resultaten mit den kürzlich von den Herren v. Obermayer und v. Pichler[1]) veröffentlichten Beobachtungen überein.

Eine tubulirte Glasglocke von ca. 30 cm Höhe und 20 cm Durchmesser wurde nach sorgfältiger Reinigung inwendig mit Glycerin bestrichen und mit dem Tubus nach unten aufgestellt. Als Deckel für die obere Oeffnung der Glocke diente eine Blechtafel von Zink, welche zugleich mit der Glycerinschicht in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt wurde. Durch eine kreisförmige Oeffnung von 2 cm Durchmesser in der Mitte dieses Deckels wurde isolirt ein mit 15 feinen Stecknadeln versehener Kupferdraht in die Glocke gesenkt. Dieser war aus zwei Drähten von etwa 5 mm Durchmesser zusammengedreht, und die Nadeln waren in Abständen von etwa 1 cm zwischen die beiden Drähte gesteckt, sodass sie, zwischen diese fest eingeklemmt, senkrecht zur Richtung des Drahtes standen und mit ihren Spitzen nach verschiedenen Richtungen zeigten. Der Kupferdraht wurde mit dem einen Pole einer Töpler'schen Maschine verbunden, deren anderer Pol nach der Erde abgeleitet war, sodass, wenn die Maschine in Thätigkeit gesetzt wurde, die Electricität aus den Nadeln in die Glocke ausströmte.

Mit Hülfe einer Glasröhre konnte durch die untere Oeffnung der Glocke Tabaksrauch in dieselbe geblasen werden, infolge dessen die Glocke ganz undurchsichtig wurde, und auch die in der Mitte befindlichen Nadeln nicht mehr gesehen werden konnten. War dies geschehen, und setzte man dann die Electrisirmaschine in Thätigkeit, so verschwand der Rauch

1) v. Obermayer u. v. Pichler, Wien. Ber. **93.** p. 408. 1886. Beibl. **10.** p. 641.

bereits nach zwei bis drei langsamen Umdrehungen der gut functionirenden Maschine, und die Glocke war wieder klar und durchsichtig wie vorher. Wurde der Versuch mehrere Male wiederholt, so konnte man deutlich beobachten, dass sich auf dem die Glockenwand bedeckenden Glycerin eine dünne Schicht angesetzt hatte, welche offenbar von den an die Wand der Glocke geschleuderten Rauchtheilchen gebildet war.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man statt des Tabaksrauches Wasserdampf in die Glocke einströmen lässt. Auch andere fein vertheilte Materie — wie Salmiak, Phosphorsäureanhydrid — zeigt ein ähnliches Verhalten. Russ, welcher z. B. von einer rauchenden Petroleumlampe aufsteigt, ist weniger gut zur Demonstration geeignet, weil die schwarzen Russtheilchen die Wand der Glocke sehr schnell undurchsichtig machen, doch kann man bei diesen grösseren Theilchen die Bewegung und das sonstige Verhalten derselben leichter beobachten.

War das Innere der Glocke nicht mit Glycerin bestrichen, die Luft also nicht von einer leitenden und mit der Erde verbundenen Hülle eingeschlossen, so waren die Resultate ähnlich, doch dauerte der ganze Vorgang merklich länger. Die Anzahl der Spitzen war in weiten Grenzen ohne wesentlichen Einfluss, und auch eine statt der Spitzen in den Ballon gesenkte Kugel brachte ähnliche, in ihrem Verlaufe jedoch langsamere Erscheinungen hervor. Zwischen der Einwirkung positiver und negativer Electricität war kein Unterschied zu bemerken.

Nachdem nun (l. c.) gezeigt worden war, dass die in dem Behälter befindliche Luft durch eine Spitze nicht mehr in erheblicher Weise electrisirt werden konnte, sobald sie nach Möglichkeit staubfrei gemacht war, wurde statt der Spitze ein kurzer Platindraht benutzt, welcher durch eine Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen zum Glühen gebracht war. Diese Batterie war isolirt aufgestellt und wurde mit verschiedenen Electricitätsquellen verbunden, sodass die Electricität aus dem glühenden Platindrahte in den Behälter aus-

strömen konnte. Es zeigte sich, dass die eingeschlossene Luft selbst mit kleinen Potentialen geladen werden konnte, und es schien mir unzweifelhaft zu sein, dass die Lufttheilchen selbst electrisirt wurden, eine Annahme, die auch keinem öffentlichen Widerspruche begegnet ist.

Durch neuere Arbeiten jedoch, bei denen die in der Luft schwebenden festen Theilchen eine Rolle spielen, wurde diese Annahme erschüttert, und besonders wurde ich in dem schon länger gehegten Zweifel an der Richtigkeit derselben durch noch nicht veröffentlichte Untersuchungen des Herrn Robert v. Helmholtz bestärkt, die derselbe die Güte hatte, mir im hiesigen physikalischen Institute theilweise zu demonstriren.

Um die Frage der Entscheidung näher zu führen, ob die aus einem electrisirten, glühenden Platindrahte ausströmende Electricität an die Lufttheilchen selbst übergeht, wurde ein dem früher benutzten ähnlicher Apparat construirt.

Als Behälter für die zu untersuchende Luft diente eine tubulirte Glasglocke *A* (Fig. 1) von 46 cm Höhe und 32 cm Durchmesser mit geschliffenem Rande, welche, den Tubus nach unten gerichtet, aufgestellt und oben mit einer Spiegelglasscheibe geschlossen wurde. Die ganze innere Wand dieses Behälters wurde mit Glycerin bestrichen, und diese vollständig zusammenhängende und das Glas bedeckende Glycerinschicht mit Hülfe eines Stanniolstreifens nach der Erde abgeleitet. Zum Messen des Potentials im Inneren des Behälters wurde, analog dem Thomson'schen water-dropping collector[1]) ein eiserner Trichter *B* von 115 ccm Inhalt benutzt, dessen enger Theil in eine Löthrohrspitze aus Platin endigte, sodass, wenn der Trichter mit Quecksilber gefüllt war, dieses in einem feinen Strahle abfloss und in kurzer Entfernung von der Ausflussöffnung in Tropfen ausbrach. Der Trichter, welcher mit einem eingeschliffenen eisernen Stöpsel *c* verschliessbar war, wurde mit Hülfe eines Ringes *d* aus Hartgummi isolirt durch eine Oeffnung in der Mitte der Glasscheibe in diese eingefügt, und zwar so, dass der engere Theil in die Glocke hineinragte. In den Tubus der Glasglocke wurde

1) W. Thomson, Repr. of Pap. Chpt. 262.

mittelst eines durchbohrten Korkes ebenfalls ein eiserner Trichter *e* fest eingesetzt und an dem engeren, aus der Glocke hervorragenden Theile desselben ein kurzer Gummischlauch befestigt, der an seinem anderen Ende mit einem eisernen Hahne *g* versehen war. Auf diese Weise konnte das durch den oberen Trichter geflossene Quecksilber beliebig gesammelt und abgelassen werden. Es blieb stets so viel Quecksilber in der Glocke, dass der von oben kommende Strahl direct in das angesammelte Quecksilber floss, und ausserdem der Rand des unteren Trichters immer unter der Oberfläche *k* des Quecksilbers stand. Letzteres floss dann, ohne von Glycerin verunreinigt zu sein, durch den Hahn *g* ab, wurde trotzdem aber vor jedem neuen Gebrauche filtrirt. — Zum Electrisiren der Luft wurde, ähnlich wie früher, ein Platindraht *i* von 0,09 mm Dicke und 6—10 mm Länge benutzt, welcher durch eine isolirt aufgestellte Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen zum Glühen gebracht wurde. Derselbe war zwischen die Enden zweier Kupferdrähte *k* gelöthet, die durch enge Glasröhren gezogen waren. Diese wurden durch zwei Siegellackstücke *l* parallel nebeneinander in die Blechröhre *m* eingeschlossen und mit dieser durch eine zweite Oeffnung der Glasscheibe fest eingefügt, sodass der Platindraht sich ungefähr in der mittleren Höhe der Glocke befand. Aus der Blechröhre, welche in leitender Verbindung mit der Erde stand, ragten dann, horizontal umgebogen, nur die beiden Kupferdrähte mit dem Platindrahte hervor. Die Blechröhre *m* war von dem unteren Siegellackstücke *l* vollständig geschlossen, und auch die Oeffnungen der beiden engen Glasröhren waren mit Siegellack ausgefüllt, sodass an dieser Stelle keine Luft von aussen in den Behälter eindringen konnte. — Auf der anderen Seite des Trichters *B* ragte durch eine dritte Oeffnung der Glasscheibe eine ebenfalls nach der Erde abgeleitete Blechröhre *n* in die Glocke hinein. In die Mitte dieser Röhre war eine dünne Glasröhre mit Hülfe zweier Siegellackstücke *o* eingesetzt, von denen das untere den Raum zwischen den beiden Röhren vollständig ausfüllte, und durch die Glasröhre selbst führte ein Kupferdraht *p*, welcher an seinem unteren Ende mit acht horizontal

nach verschiedenen Richtungen zeigenden Nadeln besetzt war. Der Draht *p* konnte nun so weit gesenkt werden, dass der mit den Nadeln besetzte Theil desselben aus der Röhre *n* herausragte, während er andererseits auch wieder vollständig in dieselbe zurückgezogen werden konnte. In der ersten Stellung tauchte das äussere Ende von *p* in das isolirte Quecksilbernäpfchen *q*, und wurde durch dieses mit einer zum Ausströmen hinreichend starken Electricitätsquelle verbunden; in der zweiten Stellung war der Draht *p* an dem kupfernen Träger *r* aufgehängt und stand durch diesen in leitender Verbindung mit der Erde. — Die beiden Blechröhren *m* und *n* wurden ebenfalls mit Glycerin bestrichen und hierbei Sorge getragen, dass die von denselben herabfallenden Tropfen weder die horizontal gebogenen Kupferdrähte *k*, noch die Nadeln benetzen konnte. — Ueber den Trichter *B* wurde zum Schutze gegen äussere Influenz eine abgeleitete Blechhülle *s* mit abnehmbarem Deckel gesetzt, und auch die Leitung *t* zu dem ebenfalls von einer solchen Hülle umgebenen Electrometer wurde vollständig in abgeleitete Metallröhren eingeschlossen. Die Verbindung aller dieser Blechhüllen mit der Erde wurde durch angelöthete Kupferdrähte bewirkt, welche mit ihren freien Enden in Quecksilbernäpfe tauchten, die ihrerseits mit der Gasleitung verbunden waren. — Als Electrometer diente ein Kirchhoff'sches Quadrantelectrometer. Dasselbe ergab für den einen Pol eines hohen Daniell'schen Elementes, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet war, und die Entfernung des Spiegels von der Scala 220 cm betrug, in den hier gegebenen Versuchen eine Ablenkung von 34,0 bis 44,0 Scalentheilen. Bei dieser Stärke der Ladung functionirte das Electrometer am besten. Dieselbe nahm langsam ab — etwa $^1/_3$ Scalentheil pro Tag —, und daher ist im Folgenden vor jeder Beobachtungsreihe die durch den hohen Daniell hervorgerufene Ablenkung als „Ladung des Electrometers" angegeben.

Sollte durch die Spitzen geladen werden, so wurde der Kupferdraht *p* gesenkt, bis sein äusseres Ende in das Quecksilbernäpfchen *q* tauchte, während die Nadeln in den

Ballon hineinragten. Jetzt wurde eine hinter einem grossen abgeleiteten Blechschirme stehende Reibungselectrisirmaschine, deren Conductor mit *q* verbunden war, die erforderliche Zeit hindurch in Thätigkeit gesetzt, und die Electricität strömte aus den Spitzen in den Ballon. Darauf wurde *p* wieder gehoben und an *r* aufgehängt, sodass die Spitzen durch diesen Träger nach der Erde abgeleitet waren. Während der Beobachtung stand natürlich *q* ebenfalls in leitender Verbindung mit der Erde. — Wenn der Platindraht zum Glühen gebracht werden sollte, so wurde die in Fig. 2 angedeutete Combination hergestellt. In derselben bezeichnen *a* und *b* die beiden Bunsen'schen Elemente auf dem durch Paraffinstücke isolirten Glasteller *t*, ferner *c*, *d*, *e* und *f* Quecksilbernäpfchen auf Siegellack, von denen *e* zur Erde abgeleitet war, *g* eine isolirte Klemmschraube und *h* einen zum Reguliren des Glühens dienenden Neusilberdraht; *x* und *y* stellen die beiden Klemmschrauben an den Enden der Kupferdrähte *k* dar, welche zum Platindrahte *i* — auch Fig. 1 — führten. Das zwischen *a* und *b* eingefügte Ansatzstück *z* konnte zur Erde abgeleitet oder auch mit der zum Laden benutzten Electricitätsquelle verbunden werden. Sollte der Platindraht nicht glühen, so wurde die in Fig. 3 skizzirte Verbindung hergestellt. Die Weise des Ladens geht aus den Figuren 2 und 3 hervor, wenn man beachtet, dass für die in Fig. 2 gegebene Combination die Verbindung *df* mittelst einer isolirten Handhabe zuletzt geschlossen und umgekehrt zur Herstellung der in Fig. 3 gegebenen Verbindung ebenso zuerst geöffnet wurde. — Die Ladung im Inneren des Behälters endlich wurde auf folgende Weise constatirt. Nachdem alle Conductoren abgeleitet waren, wurde der Stöpsel *c* aus dem Trichter genommen, der Deckel von *s* aufgesetzt und der Nullpunkt beobachtet; dann wurde die bis dahin abgeleitete Verbindung *t* des Trichters mit dem Electrometer durch eine Wippe isolirt, die Ablenkung der Nadel festgestellt, *s* wieder abgeleitet und der Nullpunkt zum zweiten mal beobachtet; endlich wurde der Deckel von *r* gehoben und der Trichter mit dem Stöpsel wieder geschlossen.

Wenn der Behälter mit frischer Luft gefüllt war, so

betrug — analog den früheren Versuchen — die Ablenkung bei fliessendem Quecksilber, wenn sich die Ladung des Electrometers z. B. auf 39,5 belief:

nach	der	ersten Minute	+ 20,3,
„	„	zweiten „	+ 22,0,
„	„	dritten „	+ 22,3,
„	„	vierten „	+ 22,3.

Diese Ablenkung blieb dann bei weiterem Durchfliessen des Quecksilbers fast vollständig constant, solange dasselbe noch in dem weiteren Theile des Trichters *B* stand; sie schwankte natürlich mit der Ladung des Electrometers und ist theilweise zurückzuführen auf die im Inneren des Behälters befindlichen electrischen Mengen, im übrigen aber anzusehen als eine constante Ladung des Tropfapparates. Der Kürze wegen soll sie im Folgenden als „ursprüngliche Ladung" bezeichnet werden. Da nun — wie im obigen Beispiele, so auch sonst — das Maximum der Ladung fast erreicht wurde, nachdem der Trichter eine Minute lang mit dem Electrometer isolirt verbunden war, und sich andererseits der Nullpunkt bei längerer Ablenkung um ein Geringes nach der Richtung der Ablenkung verschob, so wurden bei den hier gegebenen Beobachtungen die in einer Minute erreichten Ablenkungen als Zahlen für die Grösse der Ladungen angenommen. Die gegebenen Zahlen sind also, besonders bei grossen Ablenkungen, zu klein, reichen aber für die aus ihnen gezogenen Schlüsse vollständig aus.

Zunächst wurden die früher (l. c.) angestellten Versuche wiederholt. Die Resultate waren im wesentlichen den früheren ähnlich, und die sich zeigenden Abweichungen finden ihren Grund theilweise in der bedeutend längeren Leitung zum Electrometer, besonders aber darin, dass der jetzt benutzte Luftbehälter mehr als das dreifache Volumen des früheren hatte. Die Ladung mit schwachen Electricitätsquellen trat nämlich langsamer ein, als früher, und kam auch der benutzten Electricitätsquelle nicht so nahe, wie in den früheren Versuchen; doch konnten auch jetzt, wenn der Draht z. B. fünf Minuten glühte, mit Hülfe eines Daniell'-

schen Elementes nach Belieben entgegengesetzte Ladungen hervorgerufen werden. Ferner war die Abnahme einer auf irgend eine Weise erzielten Ladung eine schnellere als in den früheren Versuchen, hatte aber im allgemeinen denselben Verlauf.

Da in den nächsten Versuchen nur durch die Spitzen geladen werden sollten, wurde der überflüssige Platindraht *i* mit der Röhre *m* entfernt und die Oeffnung in der Glasscheibe durch einen Kork geschlossen, der auf seiner Innenseite mit Glycerin bestrichen war. Durch diese Oeffnung konnte dann auch, sobald es erforderlich war, leicht frische Luft mit Hülfe eines Blasebalges in den Ballon gebracht werden, ohne dass die Glasscheibe abgenommen werden musste. Damit ein Anhalt für die Menge der Electricität gewonnen würde, welche aus den Spitzen in den Ballon strömte, wurde in die Leitung vom Quecksilbernäpfchen *q* zum Conductor der Electrisirmaschine ein Funkenmikrometer eingeschaltet und die Anzahl der überspringenden Funken gezählt. Der Abstand der beiden Kugeln des Funkenmikrometers betrug bei den in dieser Arbeit angegebenen Versuchen, wenn nichts anderes angegeben ist, 2 mm. Wenn sich frische Luft in dem Behälter befand, so konnten, wie früher, durch einige Funken starke Ladungen hervorgebracht werden. Diese wurden um so geringer, je häufiger mit der gleichnamigen Electricität durch die Spitzen geladen wurde. Für die folgende Beobachtungsreihe war mit Hülfe des Blasebalges frische Zimmerluft in den Ballon gebracht, infolgedessen die sofort darauf gemessene Ladung +35,0 betrug. In der ersten Columne ist die Zeit der Beobachtung (Isolation der Leitung zum Electrometer) angegeben, in der zweiten die Anzahl der Funken zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers und in der dritten die beobachtete Ablenkung; hier bedeutet das Zeichen ∞, dass das Bild der Scala (500 Scalentheile) aus dem Gesichtsfelde getrieben wurde, und zwar, wo angegeben, in der Zeit, welche neben das Zeichen ∞ in Klammern gesetzt ist, in den anderen Fällen in noch kürzerer Zeit.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Anzahl d. Funken	Zeit der Beobachtung	Ablenkung	Anzahl d. Funken	Zeit der Beobacht.	Ablenkung
—	7 Uhr 18 Min.	+35,0	50	8 U. 1 M.	+134,0
10	21	+∞	50	3	+123,0
50	23	+∞	50	6	+113,0
50	25	+∞	50	9	+ 99,0
50	27	+∞	50	12	+ 93,0
50	29	+∞ (20 Sec.)	50	15	+ 84,0
50	31	+∞ (30 „)	50	17	+ 75,0
50	34	+∞ (60 „)	50	21	+ 77,0
50	37	+402,0	50	23	+ 70,0
50	40	+355,0	50	26	+ 68,0
50	43	+290,0	50	29	+ 65,0
50	46	+253,0			
50	49	+217,0	—	8 U. 50 M.	+ 37,0
50	52	+187,0	50	52	+ 57,0
50	55	+164,0			
50	58	+152,0			

Schneller ging der ganze Vorgang von statten, wenn die Kugeln einander berührten, und die Electrisirmaschine jedesmal 1 Minute lang in Thätigkeit gesetzt wurde. Dies geht aus folgender Beobachtungsreihe hervor, für welche ebenfalls der Ballon durch den Blasebalg mit frischer Zimmerluft gefüllt war.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Zugeführte Electricität	Zeit d. Beob.	Ablenkung
—	9 Uhr 25 Min.	+37,0
10 Funken (2 mm)	27 „	+∞ (15 Sec.)
1 Minute 0 „	29 „	+∞ (30 „)
1 „ 0 „	31 „	+227,0
1 „ 0 „	34 „	+138,0
1 „ 0 „	37 „	+ 95,0

War in dieser letzten Weise die Ladungsfähigkeit der Luft schnell vertrieben, so konnte häufig nach einiger Zeit, etwa 10—20 Minuten, durch einige Funken wieder etwas stärker geladen werden, als der zuletzt beobachteten Zahl entsprach, doch waren es immer nur einige wenige Scalentheile, die hier in Betracht kamen.

Vollständig konnte andererseits durch wiederholtes Laden durch die Spitzen die Ladungsfähigkeit der Luft im

Ballon nicht beseitigt werden. Es war dies aber auch, selbst wenn die beobachteten Ladungen lediglich auf electrisirten Staub zurückzuführen sind, nicht zu erwarten, denn beim Heben und Senken des Kupferdrahtes mit den Spitzen wurde jedenfalls durch die Glasröhre, in welcher sich derselbe bewegte, Staub in den Behälter gebracht, und auch von den Spitzen konnten feine Staubtheilchen, die trotz der grössten Sorgfalt nicht entfernt worden waren oder sich später daran festgesetzt hatten, beim Ausströmen der Electricität in den Ballon geschleudert werden.

Damit auch diese letzten Spuren von Ladungsfähigkeit vertrieben würden, wurde der Ladungsapparat mit den acht Spitzen durch einen ähnlichen ersetzt, welcher in Fig. 4 dargestellt ist. An den Kupferdraht *a* wurde eine feine Nähnadel *b* gelöthet, derselbe durch eine enge Glasröhre gezogen, welche sich oben kugelförmig erweiterte, diese Kugel voll Baumwolle gestopft und bis auf eine kleine Oeffnung für den Kupferdraht mit Siegellack verschlossen, sodass dieser mit der Nadel gehoben und gesenkt werden konnte. Diese Glasröhre wurde mit den Siegellackringen *d* luftdicht in die Blechröhre *e* eingesetzt und letztere endlich statt der Röhre *n*, Fig. 1, in den Deckel *f* des Ballons eingekittet und abgeleitet. *g* und *q* bezeichnen Quecksilbernäpfchen, von denen *q* wie früher isolirt mit dem Conductor der Electrisirmaschine verbunden werden konnte, während *g* in leitender Verbindung mit der Erde stand. Durch diese einzelne Spitze wurde in ähnlicher Weise geladen, wie früher, und es ist klar, dass jetzt noch weniger leicht Staub in das Innere des Ballons gelangen konnte, als früher.

Es war mir ferner aufgefallen, dass, wenn die Ladungsfähigkeit der Luft bereits auf ein geringes Maass reducirt war, die freilich kleinen Ladungen um so grösser wurden, je weiter die Kugeln des Funkenmikrometers voneinander entfernt waren. Daher wurde letzteres auf andere Weise eingeschaltet, und zwar so, dass die eine Kugel sowohl mit dem Conductor der Electrisirmaschine, als auch mit der Spitze verbunden war, während die gegenüberstehende Kugel mit der Erde in leitender Verbindung stand. Betrug

die Entfernung der beiden Kugeln 1 mm, so ging ein continuirlicher Funkenstrom zwischen ihnen über, trotzdem fand aber ein ununterbrochenes Ausströmen aus der Spitze statt, und in staubhaltiger Luft ergaben sich regelmässige Ladungen.

Folgende Beobachtungsreihe ist für Luft aufgestellt, die am Tage vorher durch den Blasebalg in den Ballon gebracht war und kurz vor den angegebenen Beobachtungen zu einem anderen Zwecke zweimal mit 10 Funken bei 2 mm Kugelabstand in der früheren Weise geladen war.

Ladung des Electrometers: 36,0.

Dauer der Ladung	Zeit der Beobachtung	Ablenkung	Dauer der Ladung	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
1 Min. pos.	5 Uhr 3 Min.	+380,0	5 Min. pos.	5 Uhr 56 Min.	+25,0
1 „ „	„ „ 6 „	+330,0	5 „ „	6 „ 10 „	+24,0
1 „ „	„ „ 9 „	+263,0			
2 „ „	„ „ 14 „	+175,0			
3 „ „	„ „ 20 „	+101,0	1 „ neg.	6 Uhr 23 Min.	+ 3,0
4 „ „	„ „ 29 „	+ 45,0	1 „ „	„ „ 26 „	+ 4,0
5 „ „	„ „ 37 „	+ 38,0	1 „ „	„ „ 29 „	+ 4,0
5 „ „	„ „ 45 „	+ 29,0	1 „ pos.	„ „ 32 „	+24,0

Während die früher beobachteten kleinsten Ablenkungen immer noch grösser waren, als die durch ein Daniell'sches Element hervorgebrachte (Ladung des Electrometers), sieht man, dass bei der jetzigen Anordnung das Gegentheil eintrat, und dass ausserdem die „ursprüngliche" positive Ladung durch negative Electricität nicht überwunden werden konnte. Die Ladungsfähigkeit verschwand also nicht absolut, aber man sieht doch, dass sie umsomehr abnahm, je sorgfältiger das Auftreten von Staubtheilchen vermieden wurde.

Jene grossen Ladungen konnten aber in der so behandelten Luft weder an demselben Tage, noch später wieder erreicht werden, und zwar ebensowenig, wenn die der zuerst benutzten gleichnamige, als wenn die entgegengesetzte Electricität angewendet wurde. Kam jedoch auf irgend eine Weise frische Zimmerluft in den Ballon, z. B. dadurch, dass das unten angesammelte Quecksilber abgelassen wurde, oder wenn man absichtlich frische Luft mit dem Blasebalg ein-

führte, so konnte sofort durch die Spitze wieder geladen werden. Ein anderes Resultat ergab sich dagegen, wenn die mit dem Blasebalg in den Ballon geführte Luft durch einen Baumwollepfropfen gepresst und auf diese Weise vom Staube gereinigt wurde. Für die hierüber angestellten Versuche wurde einer etwa 20 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre die aus Fig. 5 ersichtliche Gestalt gegeben, sodass der Durchmesser der engen Mündung bei *Z* etwa 1 mm betrug. Die Röhre wurde voll Baumwolle gestopft und mit ihrem kürzeren Schenkel durch einen Kork *U* in die Oeffnung der Glasscheibe *V* fest eingefügt. An das Ende *W* dieser Glasröhre wurde mittelst eines Gummischlauchs der Blasebalg angesetzt und dann die Anzahl der Zusammenpressungen des Blasebalges als Maass für die Menge der in den Ballon geschafften frischen Luft benutzt. Eine kleine Feder, welche vor und nach den massgebenden Versuchen vor der Mündung *Z* im Ballon angebracht war, zeigte durch ihre Bewegung, dass auch wirklich durch den Baumwollepfropfen Luft in den Behälter gepresst wurde. Zum Laden ist auch in diesen Versuchen der in Fig. 4 dargestellte Apparat benutzt, durch welchen jedoch staubhaltige Luft ebenso stark geladen werden konnte, als wenn mehrere Spitzen angewendet wurden, und ausserdem war das Funkenmikrometer wieder wie gewöhnlich eingeschaltet. Die Luft war durch das Ausströmen positiver Electricität unfähig gemacht, grössere Ladungen aufzunehmen, und nach einiger Zeit wurde folgende Beobachtungsreihe aufgestellt.

Ladung des Electrometers: 34,0.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	3 Uhr 11 Min.	+22,0
10	„ „ 14 „	+30,0
10	„ „ 25 „	+27,2
10	„ „ 27 „	+28,2
Durch 15 Zusammenpressungen des Blasebalgs wurde frische Luft in den Ballon gebracht.		
10	3 Uhr 33 Min.	+27,5

Durch 150 Zusammenpressungen des Blasebalgs wurde eine grössere Menge frischer Luft in den Ballon geführt.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	3 Uhr 52 Min.	+19,0
10	„ „ 54 „	+38,0
10	„ „ 56 „	+39,0

Man sieht, dass die Ladungsfähigkeit der Luft erst zunahm, wenn ihr grosse Mengen filtrirter Luft zugeführt wurden und auch dann nur in relativ sehr geringem Grade, während andererseits, wie bemerkt, das Eintreten selbst geringer Quantitäten staubhaltiger Luft die Ladungsfähigkeit sofort erhöhte und eine etwas grössere, z. B. durch einen Druck mit dem Blasebalg in den Ballon gepresste Menge einen wesentlichen Einfluss ausübte. Es kann daher nicht mehr zweifelhaft sein, dass der Träger jener grossen Ladungen der in der Luft schwebende Staub ist. Nun scheint es mir aber selbstverständlich zu sein, dass aus einem derartigen Baumwollepfropfen durch den oft wiederholten Luftzug Spuren von Staub gerissen werden, und wenn dies der Fall ist, so kann man die beobachtete geringe Erhöhung der Ladungsfähigkeit auf diese wenigen Staubtheilchen zurückführen. Da ausserdem gezeigt ist, dass die Ladungsfähigkeit um so mehr abnimmt, je sorgfältiger das Auftreten von Staub vermieden wird, ein absolut staubfreier Raum aber für die vorliegenden Versuche, bei denen Bewegungen nicht zu vermeiden und trockene Isolatoren nothwendig waren, nicht hergestellt werden konnte, so glaube ich schliessen zu dürfen, dass durch Electricität, welche aus Spitzen, also überhaupt aus festen Conductoren, bei gewöhnlicher Temperatur ausströmt, allgemein nicht die Luft selbst statisch electrisirt wird, sondern der in derselben suspendirte, aus festen oder flüssigen Theilchen bestehende Staub. Andererseits aber sieht man unter Berücksichtigung des oben angegebenen Versuchs über die sichtbaren, in der Luft schwebenden Theilchen, dass durch das Ausströmen von Electricität aus festen Conductoren die grosse Masse der Staub-

theilchen sehr schnell, die letzten Reste wesentlich langsamer vertrieben werden.

Für den folgenden Versuch wurde die Röhre *m*, Fig. 1, mit dem Platindrahte wieder eingesetzt. Nachdem die Luft in der angegebenen Weise durch positive Electricität staubfrei gemacht war, und keine grösseren Ladungen mehr hervorgebracht werden konnten, wurde der Platindraht zum Glühen gebracht, während die Batterie aus den beiden Bunsen'schen Elementen bei *z*, Fig. 2, zur Erde abgeleitet war. Darauf wurde versucht, die so behandelte Luft wieder durch die Spitze zu laden. Es ergab sich folgende Beobachtungsreihe.

Ladung des Electrometers: 37,5.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	8 Uhr 51 Min.	+24,0
10	„ „ 53 „	+49,0
Jetzt wurde der Platindraht 5 Minuten lang in helles Glühen versetzt.		
—	9 Uhr 10 Min.	+27,0
10	„ „ 12 „	$+\infty$ (30 Sec.)

Man sieht, dass die Luft, welche durch die Spitze nicht mehr erheblich electrisirt werden konnte, durch das Glühen des Platindrahtes wieder in hohem Grade ladungsfähig gemacht wurde. Bei weiteren Versuchen hierüber zeigte sich, dass die Ladungsfähigkeit um so mehr zunahm, je länger und heller der Draht glühte, und bei sehr hellem Glühen schon eine Minute zur Erhöhung der Ladungsfähigkeit ausreichte. Während z. B. vor dem Glühen zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +51,0 hervorbrachten, wurde, nachdem der Draht eine Minute lang hell geglüht hatte, durch dieselbe Operation eine Ablenkung von +135,0 erzeugt. Schwaches Glühen hatte bei kurzer Dauer keinen bemerkbaren Einfluss, wurde dasselbe aber längere Zeit hindurch fortgesetzt, so trat eine verhältnissmässig geringe Erhöhung der Ladungsfähigkeit ein. Zehn Funken (2 mm) ergaben z. B. vor dem Glühen +43,0, nach demselben bei einer Dauer

von fünf Minuten +47,0; in einem anderen Falle wurde vorher durch zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +37,0 hervorgebracht, nachher, wenn der Draht eine Stunde lang geglüht hatte, eine solche von +106,0.

Eine auf diese Weise entstandene Ladung konnte durch weiteres Ausströmen von gleichnamiger Electricität wieder vertrieben werden, und es zeigte sich hierbei ein ähnlicher Verlauf, als wenn frische, staubhaltige Luft durch Spitzen geladen war und durch weiteres Ausströmen gleichnamiger Electricität wieder ladungsunfähig gemacht wurde.

Damit die Zahlen der folgenden Beobachtungsreihen mit den früher angegebenen verglichen werden können, welche sich auf staubhaltige Luft beziehen, sind hier nur solche Beobachtungen aufgeführt, bei denen die acht Spitzen in der Röhre *n* (Fig. 1) benutzt sind. Im folgenden Beispiele war positive Electricität so lange aus den Spitzen ausgeströmt, bis keine grösseren Ladungen mehr eintraten. Nachdem darauf der Platindraht eine Stunde hindurch geglüht hatte, wurde wieder durch die Spitzen geladen, und es ergab sich folgende Beobachtungsreihe.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Zugeführte Electricität	Zeit d. Beob.	Ablenkung	
—	7 Uhr 56 Min.	−23,0	
10 Funken (2 mm)	7 „ 58 „	+∞ (10 Sec.)	[+∞ (15 Sec.)]
1 Minute 0 mm	8 „ 3 „	+189,0	[+∞ (30 „)]
1 „ 0 „	8 „ 6 „	+111,0	[+227,0]
1 „ 0 „	8 „ 9 „	+ 98,0	[+138,0]
1 „ 0 „	8 „ 13 „	+ 96,0	[+ 95,0]

Vergleicht man die Zahlen der dritten Columne mit den entsprechenden — hier eingeklammerten — Zahlen auf p. 457, welche sich bei Anwendung derselben Operationen auf staubhaltige Luft ergeben haben, so sieht man, dass erstere schneller auf kleine Werthe herabsinken, als letztere. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man für jede Beobachtung eine bestimmte Anzahl von Funken zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers überspringen lässt, sodass auf diese Weise der ganze Vorgang längere Zeit in Anspruch nimmt; auch befindet sich dieses Verhalten in Einklang mit der jetzt zu

besprechenden allmählichen Abnahme einer grösseren Ladung, sobald keine Electricität weiter durch die Spitzen zugeführt wurde, sondern die Luft sich selbst überlassen blieb.

Diese Abnahme wurde festgestellt, indem bei fliessendem Quecksilber der Trichter isolirt mit dem Electrometer verbunden blieb, und die Ablenkung von Minute zu Minute beobachtet wurde. Von den beiden folgenden Tabellen bezieht sich die erste auf frische Zimmerluft, welche durch Abnahme der Glasscheibe in den Ballon gebracht und dann mit einigen Funken geladen war; die zweite Tabelle ist an demselben Tage für dieselbe Luft aufgestellt: nachdem die Ladungsfähigkeit derselben durch das Ausströmen positiver Electricität aus den Spitzen soweit reducirt war, dass zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +40,0 ergaben, wurde der Platindraht eine Minute lang in sehr helles Glühen versetzt, infolge dessen die Ladung auf +5,9 zurückging, und dann wurde durch fünf Funken (2 mm) geladen.

Ladung des Electrometers: 35,0.

Zeit	Ablenkung	Diff. der Ablenkung
1 Min.	+176,5	
		2,0
2 „	+174,5	
		3,5
3 „	+171,0	
		3,2
4 „	+167,8	
		3,7
5 „	+164,1	
		3,1
6 „	+161,0	
		3,8
7 „	+157,2	
		3,2
8 „	+154,0	
		3,0
9 „	+151,0	
		3,8
10 „	+147,2	
		2,4
11 „	+144,8	
		3,5
12 „	+140,3	
		3,5
13 „	+136,8	
		3,6
14 „	+133,2	
		3,0
15 „	+130,2	
		3,8
16 „	+126,4	
		1,9
17 „	+124,5	
		3,0
18 „	+121,5	
		3,1
19 „	+118,4	
		3,2
20 „	+115,2	

Zeit	Ablenkung	Diff. der Ablenkung
1 Min.	+207,0	
		26,0
2 „	+181,0	
		12,0
3 „	+169,0	
		8,0
4 „	+161,0	
		6,0
5 „	+155,0	
		7,0
6 „	+148,0	
		5,0
7 „	+143,0	
		7,0
8 „	+136,0	
		6,0
9 „	+130,0	
		4,0
10 „	+126,0	
		6,0
11 „	+120,0	
		4,0
12 „	+116,0	
		5,0
13 „	+111,0	
		3,0
14 „	+108,0	
		3,0
15 „	+105,0	
		5,0
16 „	+100,0	
		2,0
17 „	+ 97,5	
		3,0
18 „	+ 94,5	
		3,0
19 „	+ 91,5	
		3,0
20 „	+ 88,5	

Während also im ersten Falle die schwächere Ladung von + 176,5 in 20 Minuten auf + 115,2 gesunken ist, hat im

zweiten Falle bei stärkerer Ladung in derselben Zeit eine Abnahme von + 207,0 auf + 88,5 stattgefunden.

Von Interesse ist es auch, dass sowohl frische Zimmerluft als auch staubfreie Luft, die durch das Glühen des Platindrahtes wieder ladungsfähig gemacht war, ihre Ladungsfähigkeit auch dann allmählich verlor, wenn man sie längere Zeit ruhig in dem Ballon stehen liess. So war z. B. mit Hülfe des Blasebalgs der Ballon mit frischer Luft gefüllt, sodass durch zehn Funken die Ablenkung ∞ erzielt worden wäre. Wurde jedoch jetzt nicht geladen, sondern blieb die Luft 24 Stunden sich selbst überlassen, so betrug, wenn nach dieser Zeit mit zehn Funken geladen wurde, die Ablenkung + 395,0. War andererseits so lange durch die Spitzen Electricität zugeführt, bis zehn Funken eine Ablenkung von +44,0 ergaben, und glühte dann der Draht 30 Minuten hell, so brachten 22 Stunden später zehn Funken nur die Ablenkung + 107,0 hervor, während sie direct nach dem Glühen eine Ladung erzeugt haben würden, wodurch das Bild der Scala schnell aus dem Gesichtsfelde bewegt worden wäre. Blieb der Ballon mit der ladungsfähigen Luft noch länger stehen, so nahm auch die Ladungsfähigkeit noch weiter ab, und zwar verlor, wie in obigem Beispiele, die durch den glühenden Platindraht wieder ladungsfähig gemachte Luft diese Eigenschaft schneller als staubhaltige Zimmerluft, ein Resultat, welches mit oben angegebenen Beobachtungen über die allmähliche Abnahme einer Ladung in Einklang steht.

Es bleibt mir noch übrig, zu bemerken, dass Luft, welche durch die aus den Spitzen ausströmende Electricität staubfrei gemacht und dann durch den glühenden Platindraht geladen war, sich ähnlich verhielt, wie staubfreie, durch das Glühen des Drahtes wieder ladungsfähig gemachte Luft, wenn diese durch die Spitzen geladen war: auch eine auf solche Weise erzielte Ladung konnte durch das Ausströmen von gleichnamiger Electricität aus den Spitzen wieder vertrieben werden.

Zwischen positiver und negativer Electricität konnte, bei Berücksichtigung jener „ursprünglichen" positiven Ladung, kein Unterschied bemerkt werden.

Aus den angegebenen Beobachtungen geht hervor, dass durch das Glühen des Platindrahtes staubfreie Luft so verändert wird, dass sie sich in Bezug auf die aus Spitzen in dieselbe einströmende Electricität wieder ebenso verhält wie staubhaltige Luft. Zur Entscheidung der Frage, ob bei dieser Einwirkung das zum Festlöthen des Platindrahtes benutzte Metall einen wesentlichen Einfluss gehabt hatte, wurden zwei sorgfältig gereinigte Klemmschrauben zum Einspannen des Platindrahtes benutzt: der Erfolg war derselbe. Hierbei wurde auch Sorge getragen, dass die Einwirkung sehr feiner Quecksilbertropfen, welche an den Klemmschrauben bisweilen bemerkt waren, ausgeschlossen wurde: nachdem nämlich der Draht und die Klemmschrauben auf das sorgfältigste gereinigt und wieder eingesetzt waren, wurde der Luft so lange durch die Spitzen Electricität zugeführt, bis nach früheren Beobachtungen angenommen werden musste, dass die Ladungsfähigkeit auf ein Minimum reducirt war; dann wurde geglüht und, ohne dass eine Beobachtung gemacht worden wäre, durch die Spitzen geladen. Es zeigte sich auch jetzt, wo vor dem Glühen kein Quecksilber im Ballon bewegt worden war, dass die Ladungsfähigkeit wie gewöhnlich wieder eingetreten war. Hiernach ist es fast überflüssig, auch noch folgenden Versuch zu erwähnen. Statt der Kupferdrähte wurden zwei dickere Platindrähte benutzt und an die Enden derselben der dünne Platindraht festgeschweisst; durch kurze Glasröhren wurden die Platindrähte in einen Kork isolirt eingefügt und vor dem Einsetzen in den Ballon in einer Bunsenflamme ausgeglüht, sodass weder Quecksilber, noch irgend eine andere Substanz an dem glühenden Platindrahte oder in dessen Nähe vorhanden sein konnte. Auch hier trat die verschwundene Ladungsfähigkeit wieder ein. Eine Wirkung des Glycerins dürfte ebenfalls ausgeschlossen sein, da in den letzten Controlversuchen die Drähte, ohne von einer mit Glycerin bestrichenen Röhre eingeschlossen zu sein, frei in den Ballon hineinragten, und die Entfernung des glühenden Drahtes von dem an den Wänden des Ballons befindlichen Glycerin für eine Einwirkung zu gross war, zumal selbst bei längerem Glühen die erwähnten Klemmschrauben nur wenig erwärmt wurden. Es

ist daher sehr wahrscheinlich, dass von dem glühenden Platindrahte Theilchen fortgeschleudert wurden, die sich als ein feiner Staub im Innern des Gefässes zerstreuten.

Zum Beweise hierfür wurden zwei Platindrähte von derselben Sorte unter dem Mikroskope miteinander verglichen: beide waren vollständig gleichmässig und von gleicher Dicke. Der eine von ihnen, welcher 6,9 mg wog, wurde dann mit Klemmschrauben zwischen zwei durch einen Kork zusammengehaltene Kupferdrähte gespannt und in einen kleinen Glasballon von 6 cm Durchmesser eingeschlossen. Nachdem er etwa 20 Stunden meistens sehr hell geglüht hatte, betrug sein Gewicht nur noch 5,8 mg, hatte also um 1,1 mg abgenommen, und unter dem Mikroskope zeigte sich, dass der Draht stark angegriffen war und, mit dem anderen Stücke verglichen, an Volumen verloren hatte. Damit die Unterschiede noch deutlicher hervorträten, und namentlich das verschwundene Platin nachgewiesen werden könnte, wurde darauf ein längeres Stück von einem etwas dickeren Platindrahte in gleicher Weise behandelt. Der Draht wog vor dem Glühen 26,2 mg, nach demselben nur noch 21,9 mg, und auch die Dicke hatte auf der Strecke, wo das Glühen am intensivsten gewesen war, abgenommen. Ausserdem hatte sich an der inneren Wand des Glaskolbens ein russartiger Niederschlag gebildet, welcher sich jedoch wider Erwarten nicht vollständig in Königswasser löste. Es schien, als ob der an den Klemmschrauben haftende Lack von Einfluss gewesen war. Daher wurden die Kupferdrähte durch zwei dickere Platindrähte ersetzt, welche in Glasröhren eingeschmolzen waren und an ihren Enden den ebenfalls eingeschmolzenen dünnen Platindraht trugen. Wie Fig. 6 andeutet, wurde dann dieser Apparat mit einem Korke in ein Kochfläschchen von 16 cm Höhe eingesetzt und dieses mit dem Halse nach unten aufgestellt. Nachdem der Draht eine Stunde lang geglüht hatte, zeigte sich an den Stellen *a* und *b* des Kolbens, welche vertical über den nach oben gerichteten Strecken des Platindrahtes lagen und daher am stärksten glühten, ein bläulich-weisser, metallisch glänzender Niederschlag; nach zwei Stunden hatte dieser beiderseits an Ausdehnung gewonnen, und in der Mitte war je eine gelb-

braune Färbung zu bemerken, welche bei weiterem Glühen ebenfalls an Grösse zunahm. Später traten an den bezeichneten Stellen rothviolette, blaue, grüne, dann wieder gelbe, rothviolette etc. Flecke auf, sodass schöne farbige Ringe entstanden. Im durchgehenden Lichte war die Färbung grau-braun. Auch an den übrigen Theilen des Kochfläschchens hatte sich, nach unten abnehmend, ein feiner, graubrauner Niederschlag gebildet, welcher in wiederholten Versuchen durch eine zwischen den beiden Flecken *a* und *b* (Fig. 6) befindliche, senkrecht zur Ebene des Drahtes stehende scharfe Grenzlinie in zwei Theile geschieden war. Dieser Russ konnte sehr leicht von dem Glase entfernt werden, während jene Flecke fest daran hafteten. — Da bei dieser Anordnung der Platindraht nur mit Glas in Berührung kam, und der zum Verschliessen dienende Kork bei seiner Lage und verhältnissmässig grossen Entfernung von jenem keine Rolle spielen konnte, so musste man schliessen, dass der Niederschlag durch das von dem glühenden Drahte verschwundene Platin entstanden war. Zur Vervollständigung des Beweises wurde der Niederschlag mit Königswasser behandelt. Hierbei verschwanden die Flecke jedoch nur sehr langsam, die Lösung aber ergab, zur Trockne eingedampft, eine gelbe Masse, welche, wenn Platin vorhanden war, Platinchlorid sein musste; wurde sie in Wasser gelöst, die Lösung dann filtrirt und bis auf eine geringe Menge wieder eingedampft, so entstand eine goldgelbe Flüssigkeit, und in dieser zeigte sich auf einen Zusatz von concentrirter Chlorkaliumlösung ein schwacher, aber deutlicher, gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskope von Kaliumplatinchlorid nicht zu unterscheiden war. Bei der getroffenen Anordnung konnte aber nur Platin in Betracht kommen, und daher ist hiermit der Nachweis desselben als geführt anzusehen.

Da somit eine Abnahme, sowohl des Volumens als auch des Gewichtes eines glühenden Platindrahtes constatirt, ferner das Entstehen des erwähnten Niederschlages an der Glaswand beobachtet und endlich auch durch die chemische Untersuchung des letzteren das Vorhandensein von Platin in demselben nachgewiesen ist, so kann es nicht mehr zweifel-

haft sein, dass jene, durch einen glühenden Platindraht hervorgerufene Aenderung der staubfreien Luft in Bezug auf ihre Ladungsfähigkeit durch eine Spitze einfach darin besteht, dass von dem Drahte Theilchen in die Luft geschleudert werden, und letztere hierdurch wieder die Eigenschaften staubhaltiger Luft erhält. Ob nun Platin- oder Platinoxydtheilchen fortgeschleudert werden, oder ob das Platin verdampft und sich in geringer Entfernung vom Drahte wieder zu festen Theilchen condensirt, spielt für die vorliegende Untersuchung keine Rolle; doch möchte ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass ich zweimal Gelegenheit hatte, an durchgeschmolzenen Drähten einen kleinen Krystall zu beobachten, welcher scharf abgegrenzt am Drahte haftete.

Consequenter Weise ist aus den angegebenen Beobachtungen weiter zu schliessen, dass auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Electricität nicht die ihn umgebenden Lufttheilchen selbst statisch electrisirt, sondern an den festen, d. h. nicht gasförmigen Theilchen haftet, welche electrisirt von dem glühenden Drahte fortgeschleudert werden; man muss annehmen, dass die Beobachtungen, welche sich auf die Electrisirung von Luft durch einen electrisirten glühenden Draht beziehen, dahin zu interpretiren sind, dass in denselben — wenigstens vorzugsweise — nicht Electricität beobachtet ist, die auf den Luftmolecülen selbst ihren Sitz hat, sondern auf den festen, sich in der Luft bereits befindlichen oder hineingeschleuderten Theilchen. Dasselbe wird auch von Flammen gelten, und wenn es gelänge, eine Flamme herzustellen, durch welche in einen staubfreien Raum gar keine festen, nämlich nicht gasförmigen Theilchen gelangten, so dürften in der eingeschlossenen Luft auch nicht jene grossen Ladungen durch die electrisirte Flamme hervorgebracht werden.

Man wird nach diesen Beobachtungen immer mehr zu der Vorstellung gedrängt, dass atmosphärische Luft — und ebenso werden sich auch andere Gase verhalten — weder durch Spitzen, noch durch glühende Körper statisch electrisirt werden kann. Nun findet aber auch in staubfreier Luft ein Glimmen an den geladenen Spitzen statt, und der Luft-

zug an dem stark geladenen glühenden Drahte ist so stark, dass hierdurch die Intensität des Glühens vermindert wird. Es entsteht daher die Frage: wo bleibt die ausströmende Electricität? Hierüber will ich mich jedoch nicht in Vermuthungen ergehen, es sind weitere Experimente zur Aufklärung dieser Verhältnisse anzustellen.

Aus dem Umstande ferner, dass ein glühender Platindraht (p. 467) in 20 Stunden um 1,1 mg abnimmt, und schon das Glühen von einer Minute ausreicht, eine zum Nachweise von Electricität genügende Menge von Theilchen in den Ballon zu bringen, ist — wenn man nach dem Vorhergehenden von einer Einwirkung des den glühenden Draht einschliessenden Lothes absieht — zu schliessen, dass der tausendste Theil eines Milligramms Platin als Platin- oder Platinoxydstaub in dem Behälter vertheilt durch die aus einer Spitze ausströmende Electricität nachgewiesen werden kann; andererseits aber darf man daraus einen Schluss ziehen auf die ausserordentliche Feinheit dieser Theilchen.

Ich möchte nicht schliessen, ohne noch einen Versuch anzuführen, der sich ebenfalls auf das Ausströmen von Electricität aus einer Spitze bezieht. Bei der schon früher benutzten Einschaltung des Funkenmikrometers, in welcher die eine Kugel sowohl mit der Electrisirmaschine, als auch mit der Spitze verbunden war, während die gegenüberstehende nach der Erde abgeleitet war, musste sich constatiren lassen, bei welcher Entfernung der beiden Kugeln ein Ausströmen stattfand. In den hierüber angestellten Versuchen wurde der in Fig. 4 skizzirte Ladungsapparat benutzt, und zum Laden wurde für jede Beobachtung die Electrisirmaschine eine Minute hindurch in Thätigkeit gesetzt, sodass zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikrometers ein continuirlicher Funkenstrom überging. Der Platindraht mit der Röhre *m* (Fig. 1) war für die beiden Versuchsreihen auf p. 472 natürlich entfernt, und die Oeffnung in der Glasscheibe durch einen Kork verschlossen.

Es schien, als ob das Ausströmen von Electricität leichter stattfand, wenn im Ballon eine starke Ladung von entgegen-

gesetztem Vorzeichen vorhanden war, als wenn eine gleichnamige angezeigt wurde. Da sich nun zeigte, dass negative Electricität leichter ausströmte als positive, so wurde Sorge getragen, dass in den entscheidenden Versuchen das Ausströmen negativer Electricität jedenfalls nicht durch das Vorhandensein einer selbst schwachen positiven Ladung erleichtert wurde, aber andererseits für das Ausströmen positiver Electricität unter Berücksichtigung jener „ursprünglichen" positiven, noch eine schwache negative Ladung im Ballon angenommen werden musste. Hierbei ist zu beachten, dass eine negative oder schwache positive Ablenkung sich allmählich jener „ursprünglichen" Ladung näherte.

In den beiden folgenden Versuchsreihen ist staubfreie Luft benutzt, die durch das Glühen des Platindrahtes wieder ladungsfähig gemacht war. In der ersten Verticalreihe ist die Zeit der Beobachtung angegeben; in der zweiten der Abstand der Kugeln und in der dritten die beobachtete Ablenkung. Die erste Horizontalreihe enthält jedesmal die vor dem Versuche angezeigte Ladung.

Ladung des Electrometers: 34,5.

Negative Electricität.

Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung
12 Uhr 18 M.	—	−12,0
„ „ 21 „	0,1 mm	−10,0
„ „ 26 „	0,2 „	−10,0
„ „ 31 „	0,3 „	−16,0
„ „ 35 „	0,4 „	−∞ (25 Sec.)

Positive Electricität.

Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung
2 Uhr 29 M.	—	+ 4,5
„ „ 34 „	0,1 mm	+ 5,0
„ „ 38 „	0,2 „	+ 5,0
„ „ 42 „	0,3 „	+ 5,5
„ „ 46 „	0,4 „	+ 6,0
„ „ 50 „	0,5 „	+282,0
„ „ 51 „	0,6 „	+∞ (20 Sec.)

Die in der Versuchsreihe für negative Electricität zuerst angegebene Ablenkung −12,0 entspricht einer Ladung im Ballon, welche durch das Glühen des Platindrahtes hervorgebracht war, die Ablenkung +4,5 in der anderen Versuchsreihe zeigt den Rest einer negativen Ladung im Ballon an, welche durch $^1/_4$-stündiges Glühen des Platindrahtes etwa $^5/_4$ Stunden früher entstanden war.

Die beiden folgenden Beobachtungsreihen sind in der-

selben Weise für frische Luft angestellt, die durch den Blasebalg in den Behälter gebracht war. Die zuerst angeführten Ablenkungen 0,0, resp. +1,0 entsprechen Ladungen, die dadurch erzeugt sind, dass vor den angegebenen Versuchen negativ durch die Spitze geladen, und diese negative Ladung durch das Hinzufügen frischer Luft wieder vertrieben worden ist. Mit Berücksichtigung jener „ursprünglichen" positiven Ladung ist also in beiden Fällen negative Electricität im Ballon anzunehmen.

Ladung des Electrometers: 34,5.

Negative Electricität.			Positive Electricität.		
Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung	Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung
7 Uhr 45 M.	—	0,0	8 Uhr 28 M.	—	+1,0
„ „ 50 „	0,1 mm	+ 1,0	„ „ 31 „	0,1 mm	+1,0
„ „ 55 „	0,2 „	+ 2,0	„ „ 35 „	0,2 „	+2,0
8 „ 2 „	0,3 „	−124,0	„ „ 39 „	0,3 „	+7,0
„ „ 7 „	0,4 „	$-\infty$ (15 Sec.)	„ „ 44 „	0,4 „	$+\infty$ (45 Sec.)
			„ „ 48 „	0,5 „	$+\infty$ (10 Sec.)

Versuche, durch welche die kleinste Entfernung der Kugeln festgestellt werden sollte, bei denen ein energisches Ausströmen stattfand, misslangen: einer allmählichen Vergrösserung des Abstandes zwischen den beiden Grenzen, wo einerseits noch keine, andererseits aber bereits eine grosse Ladung eintrat — in der ersten Tabelle also zwischen 0,3 und 0,4 mm —, entsprach auch eine allmähliche Steigerung der Ladung. Aus den angegebenen Beobachtungen aber ergibt sich, dass die negative Electricität leichter, d. h. bei einem geringeren Potentiale aus einer Spitze ausströmt als positive, und zwar sowohl in staubhaltiger, als auch in staubfreier Luft, die durch den glühenden Platindraht wieder ladungsfähig gemacht ist; hierbei scheint es ferner, dass das Ausströmen beider Electricitäten in ersterer leichter stattfindet, als in letzterer. Das gewonnene Resultat entspricht der — freilich auch angezweifelten — Erscheinung, dass ein Conductor eine starke negative Ladung durch Spitzen leichter verliert, als eine positive, und durch die hier an-

gewendete Beobachtungsweise, in welcher die ausgeströmte Electricität nachgewiesen ist, wird eine Ergänzung zu den Beobachtungen geliefert, in denen die auf dem festen Leiter zurückbleibende Electricität untersucht worden ist.

Zum Schlusse mögen die Resultate der vorliegenden Arbeit, welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und die electrische Leitung der letzteren verständlich machen, zusammengestellt werden.

1. Es ist ein zur Demonstration vor einem grösseren Auditorium geeignetes Experiment angegeben, durch welches die Wirkung der aus Spitzen ausströmenden Electricität auf fein in der Luft vertheilte Materie gezeigt wird.

2. Es ist ausführlicher als früher dargethan, dass die aus Spitzen ausströmende Electricität nicht die Luft selbst statisch electrisirt, sondern den in ihr suspendirten, aus festen oder flüssigen Körpern bestehenden Staub.

3. Es ist nachgewiesen worden, dass von einem glühenden Platindrahte feine Theilchen fortgeschleudert werden, welche sich in der umgebenden Luft zerstreuen und auf diese Weise staubfreie, für die Aufnahme von Electricität aus Spitzen nicht geeignete Luft wieder ladungsfähig machen.

4. Es ist weiter der Schluss gezogen, dass auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Electricität nicht die Luft selbst statisch electrisirt, sondern die als Luftelectricität beobachteten Ladungen ihren Sitz auf den von dem glühenden Drahte fortgeschleuderten oder bereits in der Luft befindlichen, nicht gasförmigen Theilchen haben.

5. Es wird hiernach sehr wahrscheinlich, dass atmosphärische Luft — und ebenso werden sich andere Gase verhalten — nicht statisch electrisirt werden kann.

6. Es ist endlich ein neuer Versuch angegeben, nach welchem bei gewöhnlicher Temperatur negative Electricität von hohem Potentiale leichter aus festen Leitern in atmosphärische Luft ausströmt, als positive.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, im März 1887.

VIII. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Beryll und Bergkrystall;* *von W. Voigt.*

(Aus Nr. 3 des Jahrgangs 1886 der Gött. Nachr. auszugsweise mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 14—15.)

Einleitung.

Die Beobachtungen, welche ich im Folgenden mittheile, zerfallen in drei Theile: die Bestimmung der Dimensionen der benutzten Krystallstäbchen, die Messung ihrer Biegungen und die ihrer Drillungen bei bekannter mechanischer Einwirkung.

Die Dicken und Breiten wurden mittelst eines Sphärometers beobachtet, welches analog den gewöhnlichen von Hermann und Pfister in Bern gefertigten construirt war, mit dem einzigen Unterschied, dass an Stelle der Wasserwage, deren Ausschlag die erfolgte Berührung des Messungsobjectes anzeigt, ein Hebel angebracht war, der in einem bestimmten Augenblicke die Schliessung eines Telephons unterbrach. So war es möglich, ohne eine feste Aufstellung zu arbeiten und die Beobachtung sehr wenig anstrengend zu machen.

Theoretisch wird die Messung mit dem Sphärometer von dem Drucke abhängig, mit welchem der obere bewegliche Theil des Sphärometers auf dem Messungsobject in dem Augenblicke lastet, wo die Wasserwage oder das Telephon das Signal gibt; denn jener auf die äusserst kleine Berührungsstelle concentrirte Druck erzeugt daselbst eine Vertiefung, welche je nach der Elasticität der gedrückten Substanz eine verschiedene Grösse besitzt und einen Fehler der Messung verursacht, wenn die Elasticität der Substanz sich von derjenigen des stählernen Tellers des Sphärometers unterscheidet.

Es wurde durch besondere Beobachtungen constatirt, dass der hierdurch entstehende Fehler innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler blieb.

Bei den Messungen der Dimensionen wurden die Krystallstäbchen längs eines auf dem Tischchen des Sphärometers

befestigten, in Millimeter getheilten Lineals hingeschoben, um die Messungen in constanten Entfernungen von den Kanten und in gleich weit voneinander abstehenden $(n+1)$-Punkten vorzunehmen. Bei den Dickemessungen wurden zwei Beobachtungsreihen bei feststehendem Lineal nächst der Mittellinie des Stäbchens angestellt und zwischen ihnen das Stäbchen um die Längsrichtung gedreht. Das Mittel aus beiden gibt dann sehr nahe die Dicken in der Mittellinie selbst; zwei andere Reihen von Messungen wurden in $^1/_6$ der Breite Abstand von den Seitenkanten gemacht.

Das Mittel der vier auf einen Querschnitt bezüglichen Messungen ist als mittlere Dicke des Querschnittes selbst betrachtet. Diese Zahlen stellen sich sehr genau durch die Formel dar:

$$D = D_0 + D_1 x + D_2 x^2; \tag{1}$$

es ist daher angenommen, dass dies das wahre Gesetz der Dicke ist, und die Berechnung demgemäss angestellt.

Die Theorie ergibt, dass dann bei den Biegungsbeobachtungen eine mittlere Dicke (D) in Rechnung zu ziehen ist, gegeben durch:

$$(D) = D_0 + \frac{L^2}{40}\left(D_2 - \frac{2 D_1^2}{D_0}\right), \tag{2}$$

hingegen bei der Drillung der arithmetische Mittelwerth aller Messungen.

Die Beobachtungen der Breiten sind auf den Mitten der Schmalseiten angestellt in zwei entgegengesetzten Lagen der Stäbchen. Bei den Bergkrystallstäbchen variirten die Breiten theilweise erheblich; sie sind daher für diese ebenfalls nach der Formel:

$$B = B_0 + B_1 x + B_2 x^2 \tag{3}$$

berechnet wie die Dicken. Bei den Biegungen ist dann die in Rechnung zu ziehende Breite (B) gegeben durch:

$$(B) = B_0 + \frac{L^2}{40}\left(B_2 - \frac{B_1^2}{B_0}\right), \tag{4}$$

bei der Drillung wiederum durch den Mittelwerth.

Die Biegungen der Stäbchen habe ich mittelst eines neuen Apparates beobachtet, der hauptsächlich construirt

wurde, um das sehr anstrengende Messen von Grössen, die nur wenige Hundertelmillimeter betrugen, mit dem Mikrometermikroskop zu umgehen, und um Beobachtungen bei wechselnder Temperatur anstellen zu können.[1])

Das Stäbchen liegt, wie gewöhnlich, auf zwei Schneiden; die Belastung greift auf einem kleinen Stahlcylinder an, der quer über die Mitte des Stäbchens hinweggelegt wird; durch ein doppeltes Gelenk wird vermieden, dass die Belastung ein Drehungsmoment um die Längsaxe des Stäbchens ausübt.

Etwa 10 cm über dem Stäbchen befinden sich zwei sehr leicht gearbeitete, parallele, horizontale Stahlaxen, die sich zwischen Spitzen drehen und je eine kleine Rolle und einen Planspiegel tragen. Ein ganz feiner Platindraht ist mit seiner Mitte in eine flache Rinne des eben erwähnten Stahlcylinders gelegt, sodass er fast genau auf dem Stäbchen aufliegt, und schlingt sich mit seinen beiden Enden um jene Röllchen; kleine Gewichte von circa 8 g an beiden Enden spannen ihn straff. Bei einer Biegung des Stäbchens senkt sich also der kleine Stahlcylinder, der Platindraht wird herabgezogen, die Röllchen drehen sich ein wenig; diese Drehung wird an den Spiegeln mit Fernrohr und Scala abgelesen und gibt das Maass der erfolgten Biegung.

Beide Spiegel drehen sich in entgegengesetzter Richtung; dadurch wird jede Verschiebung oder Erschütterung des ganzen Apparates oder des Fernrohres mit Scala unschädlich, wenn man die Summe der an beiden Spiegeln beobachteten Drehungen der Rechnung zu Grunde legt.

Die Reibung der Spiegelaxen in den Spitzen ist sehr gering und constant, da stets derselbe Druck auf sie ausgeübt wird. Man kann sie fast vollständig zum Verschwinden bringen, wenn man bei jeder Ablesung den ganzen Apparat durch leise Schläge an den ihn tragenden Wandtisch er-

1) Den sinnreichen Apparat von Koch (Wied. Ann. 5. p. 251. 1878) habe ich deshalb nicht benutzt, weil ich es zum Theil mit so grossen Biegungen zu thun hatte, dass die Beobachtung auf bequemere Weise möglich war, und weil für die Messung der Drillungen die Einrichtung zur Ablesung mit Fernrohr und Scala einmal getroffen und sogleich zu benutzen war.

schüttert; indess habe ich es praktischer gefunden, die Reibung dadurch zu eliminiren, dass ich, unter möglichster Vermeidung von Erschütterungen, bei der Belastung zunächst den gewünschten Werth etwas überschritt und die definitive Stellung durch Entlastung erreichte, also die Einstellung bei Belastung und Entlastung von höheren Zahlen her vornahm. Die Differenz beider Ablesungen ist von der Reibung frei, wenn diese als constant an beiden Stellen angesehen werden kann. Hierfür ergab sich die Prüfung dadurch, dass man eine beliebige Einstellung erst von grösseren, dann von kleineren Zahlen aus vornahm; die dann stattfindende Differenz ist direct die Wirkung der Reibung. Sie wechselte von Tag zu Tag etwas an Grösse, vielleicht infolge der Schwankungen der Temperatur, hielt sich aber während einer Beobachtungsreihe merklich constant.

Die Temperatur wirkt auf die Ablesung an dem Apparate nicht, wenn sie nur in der Zeit von Belastung bis Entlastung constant bleibt.

Die Auswerthung seiner Angaben geschah direct dadurch, dass zwei recht grosse Biegungen bei möglichst gleichen Umständen an demselben Apparate erst mit dem Mikrometermikroskop, dann mit Fernrohr und Scala bestimmt wurden.

Die Biegungen η sind im Folgenden in Millimetern (μ) der Beobachtungsscala angegeben und bei jeder Reihe bemerkt (da dieselben unter verschiedenen Umständen beobachtet sind), welcher Bruchtheil eines Millimeters dieser Grösse entspricht.

Die direct beobachteten Biegungen sind noch mit einem Fehler behaftet, der von der Eindrückung der messingenen Lagerschneiden durch die Belastung herrührt. Da die Einrichtung des Apparates sehr dicke Stäbe aufzulegen nicht gestattete, bei welchen die Biegung unmerklich gewesen wäre, und die Beobachtung jenen Fehler fast rein ergeben hätte, so habe ich einmal dasselbe Stäbchen in sehr verschiedenen Längen beobachtet und durch die Combination den Fehler bestimmt, ferner aber auch durch einen kleinen Hülfsapparat die Belastung nicht auf die Mitte des Stäbchens, sondern

direct auf seine unterstützten Enden wirken lassen und dadurch die Eindrückung der Lager rein erhalten. Hierbei ergab sich, dass keine merkliche Zusammendrückung der ganzen Unterlage, sondern nur eine Eindrückung des direct unter den Stäbchen liegenden Theiles der Schneide stattfand. Diese oft wiederholten Beobachtungen ergaben keine sehr gute Uebereinstimmung, sondern wichen bis zu 1$^{\mu}$ der Scala voneinander ab, was wahrscheinlich in der Unregelmässigkeit der Lagerschneiden, sowie der Oberfläche der Stäbchen seinen Grund hat.

Der jeder Beobachtung entsprechende Werth der Eindrückung, der mit der Substanz der Stäbchen und Lagerschneiden, mit der Breite der Stäbchen und der Grösse der Belastung variirte, ist in den folgenden Tafeln unter η' angegeben und von der direct beobachteten Biegung η in Abzug zu bringen.

Die Durchdrückung der Lagerschneiden halte ich für eine der unangenehmsten Fehlerquellen bei den Biegungsbeobachtungen an sehr kurzen Stäbchen und kenne kein Mittel, sie mit voller Zuverlässigkeit zu eliminiren, da man nicht sicher sein kann, ob sie auf dasselbe Stäbchen nicht je nach dem verschiedenen Auflegen verschieden wirken kann.

Die Drillungen wurden mittelst des an anderer Stelle beschriebenen[1]) Torsionsapparates beobachtet. Hier war die Reibung in den Axen grösser, mit der Belastung und auch mit der Stellung der Rollen variabel; es war also nicht angängig, in derselben einfachen Weise, wie bei den Biegungen zu verfahren, sondern es musste das complicirtere, früher[2]) beschriebene Verfahren zur Elimination angewandt werden, darin bestehend, dass die Stellung während der Belastung durch das Mittel aus zwei Einstellungen bestimmt wurde, die ein Mal von grösseren, das andere Mal um ebenso viel von kleineren Belastungen her erreicht wurden. Die Stellung im entlasteten Zustande wurde durch die Ablesung nur bis auf einen constanten Fehler, die hier, als am selben Ort und bei derselben Belastung, constante Reibung, bestimmt und dieser

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 185. 1875.
2) W. Voigt, l. c. p. 189.

unbekannte Fehler durch die Combination mehrerer Beobachtungen mit verschiedenen Belastungen eliminirt. Als kleinste Belastung wurde die je nach Umständen passend beschwerte Wagschale benutzt; ihr Gewicht G ist gleichfalls als unbekannt beibehalten, da es bei der Elimination des genannten Fehlers von selbst herausfällt. Die einer Belastung P entsprechende Drehung, gemessen durch die Differenz der Bewegungen der um L voneinander entfernt auf dem Stäbchen befestigten Spiegel ist nach angebrachter Reduction von der Tangente auf den Bogen unter σ_P angegeben; ϱ ist die an dem beweglichen Spiegel beobachtete Grösse der Reibung, d. h. die Differenz der von oben und von unten erhaltenen Einstellung. Die Scala befand sich in zwei Perioden um $A=5163$, resp. 5176 mm von den Spiegeln entfernt; ihre Angaben mussten corrigirt werden, da die Vergleichung mit dem Normalmeter die Scala als beim Aufkleben zwar gleichmässig, aber bedeutend gedehnt erwies. 1^μ der Scala fand sich um: 0,00374 mm zu lang.

Die mittlere Länge des Hebelarmes, an welchem die drillende Kraft wirkte, betrug:

36,79 mm.

Bei allen Beobachtungen hat mir Hr. Dr. Hennig vielfache Hülfe geleistet.

I. Beryll.

1. Formeln für das hexagonale System.

Was die Berechnung der Elasticitätsconstanten aus den Beobachtungen betrifft, so definiren wir dieselben für das hexagonale System unter der Voraussetzung, dass die Z-Coordinatenaxe in die krystallographische Hauptaxe, die X-in eine Nebenaxe fällt, durch die Formeln:

$$(5)\quad \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z, & -Y_z = c_{44}y_z, \\ -Y_y = c_{12}x_x + c_{11}y_y + c_{13}z_z, & -Z_x = c_{44}z_x, \\ -Z_z = c_{13}x_x + c_{13}y_y + c_{33}z_z, & -X_y = \frac{c_{11}-c_{12}}{2}x_y. \end{cases}$$

Bezeichnet man mit:

$$(6) \qquad S = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{vmatrix}$$

die Determinante des Systems Coëfficienten c_{hk} und mit S_{hk} den Coëfficienten des h. Elementes der k. Reihe dieser Determinante (oder umgekehrt), so gelten die Relationen:

$$S_{11} = S_{22}, \quad S_{13} = S_{23}, \quad S_{44} = S_{55}, \quad S_{66} = 2(S_{11} - S_{12});$$

sämmtliche S_{hk} für die $h \leqq k$ und $h + k \geqq 5$ verschwinden mit Ausnahme von S_{23}.

In diesen Grössen gibt sich der Coëfficient der linearen Dilatation E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ gegen dies Coordinatensystem gegebenen Richtung durch die Formel:

$$(7) \quad SE = S_{11}(1-\gamma^2)^2 + S_{33}\gamma^4 + (S_{44} + 2S_{13})\gamma^2(1-\gamma^2);$$

derselbe ist also rings um die krystallographische Hauptaxe constant.

Von dem reciproken Werthe $1/E = E$, den man gewöhnlich den Elasticitätscoëfficienten nennt, hängt dann die Biegung eines rechtwinkligen Prismas von der Länge L, Breite B, Dicke D nach der Formel ab:

$$(8) \qquad \eta = \frac{PL^3}{4ED^3B} = E\frac{PL^3}{4D^3B}.$$

Ist das Stäbchen nach den Gesetzen (1) und (3) von der prismatischen Form abweichend, so sind hier die Werthe (D) und (B) nach (2) und (4) einzusetzen.

Die Drillung eines rechteckigen Prismas hängt nicht durch einen einzigen Coëfficienten mit den Elasticitätsconstanten zusammen. Dieselben üben ihren grössten Einfluss auf jene indessen durch einen constanten Factor, den man als Coëfficienten der Drillung T bezeichnen kann, welcher wieder durch die Relation $1/T = T$ mit dem gewöhnlichen Torsionscoëfficienten zusammenhängt.

Dieser Coëfficient der Drillung ist in den obigen Grössen bestimmt durch die Relation:

(9) $ST = S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44})\gamma_2^2 + 4(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})\gamma^2\gamma_1^2$,

worin γ, γ_1, γ_2, resp. die Cosinus der Winkel bezeichnen, welche die Drillungsaxe, die grössere und die kleinere Querdimension mit der krystallographischen Hauptaxe bilden; T ist also wie E rings um die Hauptaxe constant.

Sind diese sämmtlichen drei Richtungen krystallographische Symmetrieaxen, d. h. Normale zu Symmetrieebenen, so bestimmt sich der Drillungswinkel τ, der bei der Wirkung eines Drehungsmomentes N auftritt, aus der Formel:

(10) $$\tau = \frac{3LN}{TD^3B\left(1 - \frac{3}{16}\lambda\frac{D}{B}\sqrt{\frac{T}{T'}}\right)}.$$

Hierin ist T' der Werth, welcher aus T wird durch Vertauschung von γ_1 und γ_2, λ eine complicirte Function des Argumentes $D/B.\sqrt{T/T'}$, welche indess für Werthe desselben, die $^1/_3$ nicht übersteigen, merklich constant gleich 3,361 ist.

Ist der gedrillte Körper nicht streng prismatisch, so hat man an Stelle von D und B in der vorstehenden Formel (10) einfach das arithmetische Mittel der Dicken und Breiten auf dem beobachteten Längenstück einzuführen.

Die im Folgenden beobachteten Stäbchen sind folgendermassen gegen die Krystallaxen orientirt.

Die mit (0°) bezeichnete Gattung fällt mit der Längsrichtung in die krystallographische Hauptaxe. Die Lage der Querrichtungen ist hier ohne Einfluss. Es entspricht dieser Gattung der Werth:

(11) $$SE_0 = S_{33}, \qquad ST_0 = S_{44}.$$

Die mit (45°) bezeichnete Gattung liegt mit der Längsrichtung um 45° gegen die Hauptaxe geneigt, die kleinere Querdimension fällt in den Hauptschnitt. Demgemäss ist:

(12) $$SE_{45} = \tfrac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2S_{13}).$$

Die mit (90°) bezeichneten Stäbchen liegen mit der Längsrichtung normal zur Hauptaxe; je nachdem die Bezeichnung A oder B zugefügt ist, liegt die kleinere oder die grössere Querdimension parallel der Hauptaxe. Es gilt dann für A und B:

$$(13)\qquad \begin{cases} & S\mathrm{E}_{90} = S_{11}, \\ \text{für } A: & S\mathrm{T}_{90} = 2(S_{11} - S_{12}), \\ \text{für } B: & S\mathrm{T}'_{90} = S_{44}. \end{cases}$$

Die Beobachtung der Drillung an der Gattung (90°) B gibt also keinen anderen Coëfficienten, als die der Gattung (0°), indessen genügen auch die anderen fünf Bestimmungen zur Berechnung aller Constanten c_{hk}, deren Anzahl ja höchstens fünf ist und sich, wenn die Voraussetzung zutrifft, dass die Molecüle nach allen Richtungen hin in gleicher Weise aufeinander einwirken, gar auf drei reducirt.

In dem letzteren Falle gelten nämlich nach Poisson's Rechnung[1]) die Relationen:

$$(14)\qquad c_{13} = c_{44}, \qquad c_{12} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \text{ d. h. } c_{11} = 3c_{12}.$$

Zur Berechnung der allgemeinsten fünf Elasticitätsconstanten c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44} aus den fünf Determinantenverhältnissen:

$$\frac{S_{11}}{S} = s_{11}, \quad \frac{S_{12}}{S} = s_{12}, \quad \frac{S_{13}}{S} = s_{13}, \quad \frac{S_{33}}{S} = s_{33}, \quad \frac{S_{44}}{S} = s_{44}$$

hat man die folgenden fünf Gleichungen:

$$(15)\qquad \begin{cases} \text{a)} & c_{11}s_{11} + c_{12}s_{12} + c_{13}s_{13} = 1, \\ \text{b)} & c_{12}s_{11} + c_{11}s_{12} + c_{13}s_{13} = 0, \\ \text{c)} & 2c_{13}s_{13} + c_{33}s_{33} = 1, \\ \text{d)} & c_{12}(s_{11} + s_{12}) + c_{33}s_{13} = 0, \\ \text{e)} & c_{44}s_{44} = 1. \end{cases}$$

Aus Gleichung c) und d) folgt:

1) Ich bin früher der Meinung gewesen und habe mich in meiner ersten Arbeit über Krystallelasticität demgemäss ausgesprochen (Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 3. 1875), dass diese und ähnliche Relationen Folgen der allgemeinsten Theorie seien, welche Poisson für die Elasticität von Krystallen gegeben hat. Auch die von Hrn. O. E. Meyer besorgte Ausgabe der Vorlesungen des Hrn. Geh. Rath F. E. Neumann über Elasticität begünstigt diese Auffassung — wie ich erfahren habe, gegen die Absicht des Herausgebers. Indessen hat Poisson in seiner letzten, unvollendeten Arbeit (Mém. de l'Ac. 18. p. 3. 1842) von der Hypothese ausgehend, dass die Molecüle nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Stärke wirken, allgemeinere Formeln, wennschon nicht für alle Krystallsysteme, entwickelt, welche jene Relationen zwischen den Elasticitätsconstanten nicht ergeben.

$$c_{13} = \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2}, \qquad c_{33} = \frac{s_{11}+s_{12}}{s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2},$$

das erstere in a) und b) gesetzt, gestattet zu bestimmen:

$$(16)\quad \left\{ \begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11}s_{33} - s_{13}^2}{(s_{11}-s_{12})\left(s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2\right)}, \\ c_{12} &= \frac{s_{13}^2 - s_{12}s_{33}}{(s_{11}-s_{12})\left(s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2\right)}, \end{aligned} \right.$$

endlich gibt c) direct:

$$c_{14} = \frac{1}{s_{44}}.$$

Dabei ist nach Obigem:

$$(17)\quad \left\{ \begin{aligned} s_{11} &= E_{90}, \quad s_{12} = E_{90} - \tfrac{1}{2}T_{90}, \quad s_{13} = 2E_{45} - \tfrac{1}{2}(E_{90} + E_0 + T_0), \\ s_{33} &= E_0, \quad s_{44} = T_0. \end{aligned} \right.$$

Diese Determinantenverhältnisse s_{hk} bestimmen nicht nur Dehnung und Drillung, sondern auch andere elastische Deformation in viel einfacherer Weise als die eigentlichen Elasticitätsconstanten.

Setzt man ein beliebiges Stück eines hexagonalen Krystalles einem allseitig gleichen Drucke p aus, so nehmen die Dilatationen parallel den Hauptaxen x_x, y_y, z_z und die Aenderungen der Winkel zwischen den Axen y_z, z_x, x_y die folgenden Werthe an:

$$(18)\quad \left\{ \begin{aligned} x_x &= -p(s_{11} + s_{12} + s_{13}) = y_y, \\ z_z &= -p(2s_{13} + s_{33}), \\ y_z &= z_x = x_y = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Coëfficienten von p in den Formeln für x_x, y_y und z_z wird man als Compressionscoëfficienten bei allseitigem Druck normal und parallel zur Hauptaxe besonders bezeichnen können; wir setzen:

$$(19)\qquad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \qquad A_0 = 2s_{13} + s_{33}.$$

Der Coëfficient der cubischen Compression ist dann:

$$(20)\qquad M = A_0 + 2A_{90} = s_{33} + 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13}.$$

Zwei Ebenen, deren Normalen die Richtungscosinus α_1, β_1, γ_1 und α_2, β_2, γ_2 gegen die Hauptaxen haben und miteinander den Winkel χ einschliessen, erleiden bei allseitig

gleichem Drucke p eine Aenderung dieses Winkels $\delta\chi$, die gegeben ist durch:

$$(21)\quad \delta\chi \,.\, \sin\chi = -p(s_{13}+s_{33}-s_{11}-s_{12})\left(2\gamma_1\gamma_2-(\gamma_1^2+\gamma_2^2)\cos\chi\right).$$

Sie hängt also nur von dem einen Coëfficienten:

$$\mathrm{B} = s_{13}+s_{33}-s_{11}-s_{12} \quad \text{ab.}$$

War der Winkel χ ein rechter, so folgt einfacher:

$$(22)\qquad \delta\chi = -p\,2\mathrm{B}\gamma_1\gamma_2\,.$$

$\delta\chi$ ist dann also $= 0$, wenn eine der beiden Normalen senkrecht zur Hauptaxe liegt, ein Maximum findet statt, wenn beide 45° mit der Hauptaxe einschliessen; dies Maximum ist $= -p\mathrm{B}$.

Lässt man auf einen mit seiner Axe der Hauptaxe des Krystalls parallel gelegten Cylinder von beliebigem Querschnitt auf die Grundflächen den normalen Druck p_0, auf die Mantelfläche den normalen (constanten) Druck p_1 wirken, so erhält man:

$$(23)\qquad \begin{cases} x_x = -\left(p_1(s_{11}+s_{12})+p_0 s_{13}\right) = y_y\,, \\ z_z = -\left(p_1 2s_{13}+p_0 s_{33}\right), \\ y_y = z_x = x_y = 0. \end{cases}$$

Erwärmt man einen hexagonalen Krystall gleichförmig um ϑ Grade, so gilt:

$$(24)\qquad \begin{cases} x_x = +\vartheta\left(q_1(s_{11}+s_{12})+q_0 s_{13}\right) = y_y, \\ z_z = +\vartheta\left(q_1 2s_{13}+q_0 s_{33}\right), \\ y_y = z_x = x_y = 0. \end{cases}$$

Hierin geben die q_0 und q_1 das Maass der Wärmeabstossung parallel und senkrecht der Hauptaxe. Kennt man die Grösse der thermischen lineären Dilatation parallel und senkrecht zur Hauptaxe a_0 und a_1, und sind die s_{hk} durch Elasticitätsbeobachtungen bestimmt, so folgen aus:

$$(25)\qquad a_0 = q_1 2s_{13}+q_0 s_{33}\,,\quad a_1 = q_1(s_{11}+s_{12})+q_0 s_{13}$$

die Werthe q_0 und q_1 für die betreffende Substanz. Fänden sich dieselben einander gleich, so würde die Wärmeabstossung nach allen Richtungen die gleiche und die durch eine gleichförmige Abkühlung hervorgebrachte Deformation der durch einen allseitig gleichen Druck erzeugten vollständig gleich sein.

2. Beobachtungen am Beryll.

Das Beobachtungsmaterial lieferte ein prachtvolles säulenförmiges Fragment eines grossen Krystalles aus dem Ural, welches parallel der Hauptaxe circa 50 mm, parallel den Nebenaxen circa 20 mm mass. Ich verdanke dasselbe meinem verehrten Collegen Prof. C. Klein und benutze die Gelegenheit, um ihm für die grossartige Liberalität, mit welcher er dies dem Mineralogen höchst werthvolle Stück der physikalischen Untersuchung geopfert hat, den allerwärmsten Dank auszusprechen.

Der Beryll ist ein so besonders günstiges, ja unvergleichliches Object für Elasticitätsbeobachtungen, weil er nur in holoëdrischen Formen und nie verzwillingt beobachtet ist, also mit Sicherheit als Repräsentant des einfachen hexagonalen Systems hingestellt werden kann.

Das schöne Krystallfragment, welches ich benutzen durfte, war von fast regelmässig sechsseitigem Querschnitt, auf den Flächen wie gewöhnlich parallel der Hauptaxe gestreift. Dieser Streifung entsprachen im Innern zahlreiche röhrenartige mehr oder weniger feine Längsspalten, welche bei der Zerlegung des Krystalls in Stäbchen sorgfältig vermieden werden mussten. Um dies leichter zu können, wurden soviel als möglich die Breitseiten der Stäbchen parallel der Hauptaxe gelegt; offenbar war dadurch die Möglichkeit vergrössert, störungsfreie Präparate zu erzielen. Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, war indessen zur Bestimmung aller Constanten die Beobachtung der Drillung von Stäben, deren Längs- und Breitenrichtungen senkrecht zur Hauptaxe lagen (Gattung 90° A), nicht zu umgehen; diese Gattung zeigte demgemäss die zahlreichsten kleinen, die Stäbchen ganz durchsetzenden Sprünge, und eine ziemliche Anzahl ist bei der Herstellung, bei der Einspannung und schliesslich noch bei der Drillung bei mässigen Belastungen zerbrochen. Die erst bei den Beobachtungen gesprungenen ergaben unverhältnissmässig kleine Werthe der Torsionsconstanten T (d. h. geringen Widerstand gegen die Torsion) und durften, da offenbar eben jene Sprünge die Ursache der Abweichung waren, von der Schlussberech-

nung ausgeschlossen werden. Bei dieser unangenehmen Eigenschaft jener Gattung Stäbchen mussten schliesslich alle sprungfreien kurzen Stückchen ausgenutzt werden, und durch einige Vorsicht sind noch bei Längen von nur etwa 10 mm gute und sichere Resultate erreicht worden, wenn gleich natürlich den ungünstigeren Umständen entsprechend der wahrscheinliche Fehler der Endresultate hier grösser ist, als bei den übrigen Gattungen.

Da die klar ausgeprägte Krystallform des Berylls die Bestimmung der Orientirung der Stäbchen noch weiter durchzuführen gestattete, als nach ihrem optischen Verhalten allein möglich gewesen wäre, so habe ich die günstige Gelegenheit benutzt, um ausser der Bestimmung der Constanten auch noch eine andere Aufgabe zu lösen.

Die Theorie ergibt, wie ich schon früher gezeigt habe[1]), das Resultat, dass bei holoëdrischen hexagonalen Krystallen Richtungen, die durch Drehung um die Hauptaxe zur Deckung gebracht werden können, elastisch gleichwerthig sind. Dieses mit dem mineralogischen Verhalten des Systems in so eigenthümlichem Widerspruch stehende Resultat konnte am Beryll geprüft werden. Die zunächst für die Biegungsbeobachtungen bestimmten Stäbchen normal zur Hauptaxe, welche, wie oben ausgeführt, ihre Breitenseiten parallel der Hauptaxe hatten, sind zum Theil so geschnitten, dass die Längsrichtung in eine krystallographische Nebenaxe (Gattung 90° B I) fällt, zum Theil so, dass sie den Winkel zwischen zweien halbirt (Gattung 90° B II). Die hiermit angestellten Beobachtungen sind unten mitgetheilt.

Ferner ergibt die Theorie das Resultat, dass die Torsionscoëfficienten der beiden Gattungen 90° B I und II nicht nur untereinander, sondern auch mit dem an der Gattung 0° erhaltenen übereinstimmen sollen; auch dieser Punkt liess sich durch die Beobachtung prüfen.

Im Folgenden sind nur die letzten Beobachtungsresultate mitgetheilt; hinsichtlich des Details der Messungen muss auf die Originalbeobachtungstafeln verwiesen werden. Die Be-

1) W. Voigt, Wied. Ann. **16.** p. 408, 421 u. 427. 1882.

zeichnung ist im wesentlichen in der Einleitung erklärt; hier sei nur wiederholt, dass L, B, D die in Formel (8) und (10) einzusetzende Länge, Breite und Dicke des Stäbchens bezeichnen. Die Einheiten von L sind Millimeter, die von B und D 1/992,7 mm, von η 0,000 249 mm. P ist die Belastung in Grammen, ϑ die Beobachtungstemperatur in Celsius-Graden; A bezeichnet bei den Drillungsbeobachtungen den Abstand zwischen Spiegeln und Beobachtungsscala; E ist der Dehnungscoëfficient nach Formel (7). T der Drillungscoëfficient nach (9); $E = 1/\mathrm{E}$ und $T = 1/\mathrm{T}$; die Einheiten sind Gramm und Millimeter.

Biegungen.

0° Nr. 1. $L = 34{,}4$, $B = 4036$, $D = 516{,}0$, $P = 60$, $\vartheta = 16{,}5$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 201{,}2$ $\quad E = \mathbf{21\,670{,}000}$.

Nr. 2. $L = 34{,}4$, $B = 4026{,}5$ $D = 516{,}8$, $P = 60$, $\vartheta = 17$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 200{,}4$ $\quad E = \mathbf{21\,710\,000}$.

Nr. 3. $L = 34{,}4$, $B = 4033$, $D = 511{,}6$, $P = 60$, $\vartheta = 16{,}1$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 205{,}1$ $\quad E = \mathbf{21\,820\,000}$.

Nr. 4. $L = 34{,}03$, $B = 3910$, $D = 526{,}3$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 2{,}4$.
$\eta = 189{,}4$ $\quad E = \mathbf{21\,580\,000}$.

Nr. 5. $L = 34{,}03$, $B = 3960$, $D = 513{,}4$, $P = 60$, $\vartheta = 19$, $\eta' = 2{,}4$.
$\eta = 202{,}3$ $\quad E = \mathbf{21\,470\,000}$.

Gesammtmittel $E_0 = \mathbf{21\,650\,000}$, $\mathrm{E}_0 = \mathbf{4{,}619 \cdot 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler ±40000, ±0,0085.

45° Nr. 1. $L = 30{,}4$, $B = 3912$, $D = 536{,}2$, $P = 60$, $\vartheta = 16{,}5$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 153{,}3$ $\quad E = \mathbf{17\,700\,000}$.

Nr. 2. $L = 30{,}4$, $B = 3920$, $D = 524{,}5$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 160{,}3$ $\quad E = \mathbf{18\,020\,000}$.

Nr. 3. $L = 30{,}4$, $B = 3926{,}4$ $D = 511{,}5$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 171{,}4$ $\quad E = \mathbf{18\,180\,000}$.

Nr. 4. $L = 30{,}03$, $B = 3958$, $D = 525{,}1$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 2{,}4$.
$\eta = 153{,}6$ $\quad E = \mathbf{18\,010\,000}$.

Gesammtmittel $E_{45} = \mathbf{17\,960\,000}$, $\mathrm{E}_{45} = \mathbf{5{,}568 \cdot 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler ±62000, ±0,019.

90° B I. Nr. 1. $L = 22{,}35$, $B = 4067{,}7$, $D = 462{,}0$, $P = 60$, $\vartheta = 19$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 72{,}9$ $\quad E = \mathbf{23\,300\,000}$.

Nr. 2. $L = 18{,}4$, $B = 4076$, $D = 457{,}1$, $P = 70$, $\vartheta = 17{,}2$, $\eta' = 3{,}4$.
$\eta = 52{,}2$ $\quad E = \mathbf{22\,850\,000}$.

Wegen der Belastung mit 70 g ist η' um 0,4 vergrössert.

90° B II. Nr. 1. $L = 22{,}4$, $B = 3897$, $D = 450{,}5$, $P = 60$, $\vartheta = 21{,}5$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 87{,}3$ $(E = 21\,890\,000.)$

Nr. 2. $L = 22{,}4$, $B = 3901$, $D = 460{,}4$, $P = 60$, $\vartheta = 21{,}5$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 77{,}4$ $E = 23\,210\,000.$

Nr. 3. $L = 20{,}4$, $B = 3895$, $D = 458{,}7$, $P = 60$, $\vartheta = 21{,}8$, $\eta' = 3{,}0$.
$\eta = 60{,}2$ $E = 23\,100\,000.$

Das Stäbchen 90° B Nr. 1 war von der Seite her eingesprungen; man bemerkt, wie dadurch der Werth von E herabgedrückt ist. Die bezügliche Beobachtung ist demgemäss von der Berechnung auszuschliessen.

Die übrigen Resultate zeigen die vollständigste Uebereinstimmung der Dehnungscoëfficienten E für die Gattungen 90° B I und II. Entsinnt man sich dessen, dass die erste parallel einer krystallographischen Nebenaxe, die letztere normal dazu (also in der Halbirungslinie des Winkels zweier Nebenaxen) liegt, so erweisen die vorstehenden Beobachtungen die Unterschiedslosigkeit dieser Richtungen in elastischer Hinsicht und bestätigen das bezügliche oben ausgesprochene Resultat der Theorie.

Man erhält für alle Stäbchen der Gattung 90° B die Werthe:

Gesammtmittel $E_{90} = 23\,120\,000$, $E_{90} = 4{,}325 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 66000 $\pm 0{,}012$.

Nach diesem Zahlenwerth besitzt Beryll in der Richtung normal zur Hauptaxe den grössten bisher beobachteten Elasticitätscoëfficienten, übertrifft darin nicht unerheblich den Stahl, welcher bisher mit $E = 21\,000\,000$ in erster Linie stand.

Drillungen.

0° Nr. 1. $L = 24{,}32$, $B = 4044{,}3$, $D = 516{,}2$, $A = 5163$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{10} = 78{,}6$ $T = 6\,671\,000.$

0° Nr. 2. $L = 27{,}53$, $B = 4040$, $D = 517{,}0$, $A = 5163$, $\vartheta = 16{,}5$.
$\sigma_{10} = 88{,}3$ $T = 6\,707\,000.$

0° Nr. 3. $L = 28{,}0$, $B = 4044$, $D = 513{,}4$, $A = 5163$, $\vartheta = 17{,}7$.
$\sigma_{10} = 91{,}55$ $T = 6\,710\,000.$

0° Nr. 4. $L = 30{,}08$, $B = 3910$, $D = 527{,}0$, $A = 5163$, $\vartheta = 18{,}0$.
$\sigma_{10} = 91{,}55$ $T = 6\,608\,000.$

0° Nr. 5. $L = 29{,}80$, $B = 3960$, $D = 514{,}8$, $A = 5163$, $\vartheta = 17{,}8$.
$\sigma_{10} = 100{,}35$ $T = 6\,632\,000$.
Gesammtmittel $T_0 = 6\,666\,000$, $T_0 = 15{,}000 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 14000 $\pm 0{,}036$.

90° A. Nr. 1. $L = 16{,}94$, $B = 3907$, $D = 680{,}8$, $A = 5163$, $\vartheta = 19$.
$\sigma_{10} = 19{,}32$ $T = 8\,950\,000$.

Da dieses Stäbchen das beste dieser gefährlichen Gattung war, ist es noch einmal mit anderer Belastung und in anderer Länge beobachtet worden.

$L = 16{,}30$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{15} = 27{,}85$ $T_{90} = 8\,980\,000$.

Die vollkommene Uebereinstimmung dieses Werthes mit dem vorhergehenden weist darauf hin, dass die Unsicherheit der Resultate nicht in den elastischen Beobachtungen, sondern in den Dimensionenbestimmungen und der Ungleichheit des Materials begründet ist.

90° A. Nr. 2. $L = 12{,}54$, $B = 3950$, $D = 675{,}2$, $A = 5163$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{10} = 14{,}92$ $T = 8\,700\,000$.

90° A. Nr. 3. $L = 16{,}16$, $B = 3954$, $D = 679{,}8$, $A = 5163$, $\vartheta = 16$.
$\sigma_{10} = 19{,}50$ (zerbrochen!) ($T = 8\,400\,000$)[1].

90° A. Nr. 4. $L = 10{,}36$, $B = 3917$, $D = 695{,}0$ $A = 5163$, $\vartheta = 18$.
$\sigma_{15} = 16{,}98$ $T = 8\,810\,000$.

90° A. Nr. 5. $L = 14{,}0$, $B = 3908$, $D = 678{,}8$, $A = 5163$, $\vartheta = 19$.
$\sigma_{10} = 17{,}45$ (zerbrochen!) ($T = 8\,280\,000$)[1].

90° A. Nr. 6. $L = 11{,}20$, $B = 3902$, $D = 687{,}4$, $A = 5163$, $\vartheta = 18$.
$\sigma_{15} = 19{,}25$ $T = 8\,710\,000$.
Gesammtmittel $T = 8\,830\,000$, $T_{90} = 11{,}325 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 40000, $\pm 0{,}052$.

90° B I. Nr. 2. $L = 14{,}9$, $B = 4077$, $D = 457{,}2$ $A = 5163$, $\vartheta = 17{,}5$.
$\sigma_6 = 40{,}80$. $T_{90}' = 6\,705\,000$.

90° B II. Nr. 4. $L = 10{,}85$, $B = 3898$, $D = 473{,}4$ $A = 5163$, $\vartheta = 18$.
$\sigma_{10} = 45{,}7$ $T_{90}' = 6\,770\,000$.

Wie oben erwähnt, soll die Gattung B I und II den gleichen Torsionscoëfficienten ergeben, wie die Gattung 0°. Die Beobachtung bestätigt dies auf das Vollkommenste. Man könnte also mit Stäbchen senkrecht zur Axe allein diese

1) Von der Berechnung aus dem oben erörterten Grunde ausgeschlossen.

zwei Torsionscoëfficienten bestimmen. Vorstehende letzte Beobachtungen sind bei der folgenden Berechnung nicht berücksichtigt, sie würden den Mittelwerth T_0 nur um einige Tausendtheile vergrössern, also die Resultate nur unmerklich alteriren.

3. Resultate.

Aus den oben gefundenen Werthen:

$$E_0 = 4{,}619 \cdot 10^{-8} (\pm 0{,}009), \quad T_0 = 15{,}000 \cdot 10^{-8} (\pm 0{,}036),$$
$$E_{45} = 5{,}568 \cdot 10^{-8} (\pm 0{,}019), \quad T_{90} = 11{,}325 \cdot 10^{-8} (\pm 0{,}052),$$
$$E_{90} = 4.325 \cdot 10^{-8} (\pm 0{,}012)$$

folgen nach den Formeln (17) p. 483 sogleich die Determinantenverhältnisse $S_{hk}/S = s_{hk}$, nämlich:

$$s_{11} = 4{,}325 \cdot 10^{-8}, \quad s_{12} = -1{,}338 \cdot 10^{-8}, \quad s_{13} = -0{,}836 \cdot 10^{-8},$$
$$(\pm 0{,}012) \qquad (\pm 0{,}029) \qquad (\pm 0{,}043)$$
$$s_{33} = 4{,}619 \cdot 10^{-8}, \quad s_{44} = 15{,}000 \cdot 10^{-8}.$$
$$(\pm 0{,}009) \qquad (\pm 0{,}036)$$

Dabei ist der wahrscheinliche Fehler jeder Zahl gleich der Wurzel aus der Summe der Quadrate der wahrscheinlichen Fehler ihrer Theile nach den Formeln (17) gesetzt.

Durch Einsetzung dieser Werthe ergibt sich der allgemeine Werth des Dehnungs- oder Biegungscoëfficienten in einer Richtung, die den Winkel φ gegen die Hauptaxe macht, nach Formel (9):

$$E_\varphi = 4{,}325 \cdot \sin^4\varphi + 4{,}619 \cdot \cos^4\varphi + 13{,}328 \cdot \sin^2\varphi \cdot \cos^2\varphi.$$

Ein Maximum oder Minimum hat dieser Coëfficient für Richtungen $\bar{\varphi}$, die erfüllen:

$$\frac{dE_\varphi}{d\varphi} = 0 = 2 \sin\bar{\varphi} \cos\bar{\varphi} (8{,}650 \sin^2\bar{\varphi} - 9{,}238 \cos^2\bar{\varphi} + 13{,}328 (\cos\bar{\varphi}^2 - \sin^2\bar{\varphi})),$$

d. h. für $\bar{\varphi} = 0$, $\bar{\varphi} = 90^0$ und ein $\bar{\varphi}$, für welches gilt:

$$\operatorname{tg}^2\varphi = \frac{4{,}090}{4{,}678}, \text{ d. h. für } \bar{\varphi} = 43^0\,5' \text{ ca.}$$

Die zugehörigen Werthe sind:

$$E_0 = 4{,}619, \quad E_{43} = 5{,}573, \quad E_{90} = 4{,}325.$$

Die für E_φ aufgestellte Formel gestattet auch, zu beurtheilen, wie gross der Einfluss einer nicht vollständig rich-

tigen Orientirung auf den Werth des beobachteten E ist. Man erkennt, dass für die Gattungen (0°) und (90°) der Einfluss mit aller Strenge nur zweiter Ordnung wird (also bei Fehlern, welche innerhalb 2° bleiben, etwa 1/1000 beträgt) bei der Gattung (45°) aber äusserst nahe zu, da diese Richtung fast genau mit derjenigen des Maximums für E übereinstimmt. Hr. Hennig hat an einer grösseren Zahl von Beryllstäbchen die Orientirung aus der Schwingungsebene des durch die Schmal- und Breitseiten hindurchgegangenen Lichtes bestimmt und die Abweichungen von der geforderten Richtung stets kleiner als 2°, meist unter $^1/_2{}^0$ liegend gefunden:

Die als Coëfficient der Drillung bezeichnete Function lautet für Beryll:

$$T_\varphi = 15{,}000 - 3{,}675 \cos^2\varphi_2 - 17{,}536 \,.\, \cos^2\varphi \,.\, \cos^2\varphi_1 .$$

Hierin bezeichnen φ, φ_1, φ_2 die Winkel der Längs-, Breiten- und Dickenrichtung gegen die Hauptaxe. Dieser Coëfficient bestimmt ganz allein die Abhängigkeit der Drillung von der Orientirung, wenn die Dicke des Prismas sehr klein gegen seine Breite ist. Insofern ist seine Discussion ebenfalls von Interesse.

Lässt man die Breitseite des Stäbchens im Hauptschnitt liegen, so ist $\varphi_2 = \frac{1}{2}\pi$ zu setzen $\varphi_1 = \frac{1}{2}\pi + \varphi$, also:

$$T_{\left(\varphi_2 = \frac{\pi}{2}\right)} = 15{,}00 - 17{,}536 \sin^2\varphi \cos^2\varphi .$$

Man erhält dann ein Minimum T = 10,616 für $\varphi = 45°$. Liegt die Schmalseite im Hauptschnitt, so ist: $\varphi_2 = \frac{1}{2}\pi + \varphi$, $\varphi_1 = \frac{1}{2}\pi$, also:

$$T_{\left(\varphi_1 = \frac{\pi}{2}\right)} = 15{,}00 - 3{,}675 \sin^2\varphi .$$

Hier liegt das Minimum T = 11,325 bei $\varphi = \frac{1}{2}\pi$.

Auch der Fehler des Drillungscoëfficienten, der durch fehlerhafte Orientirung der Stäbchen entsteht, ist hiernach zweiter Ordnung.

Die obigen Werthe der Determinantenverhältnisse s_{hk} bestimmen nach dem früher Gesagten die Grössen jeder Art

von elastischer Deformation bei gegebenen Kräften auf sehr einfache Weise.

Bei allseitig gleichem Druck p findet eine Compression parallel der Hauptaxe statt, welche nach Formel (18) gegeben ist durch:

$$z_z = -pA_0, \qquad A_0 = 2s_{13} + s_{33},$$

normal dazu:

$$x_x = y_y = -pA_{90}, \qquad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13};$$

dazu eine cubische Compression:

$$\delta = -p(A_0 + 2A_{90}) = -pM.$$

Nach den obigen Werthen ist:

$$A_0 = 2{,}947 \cdot 10^{-8}, \quad A_{90} = 2{,}154 \cdot 10^{-8}, \quad M = 7{,}255 \cdot 10^{-8}.$$

M ist das Maass der cubischen Compressibilität; für Wasser findet sich dasselbe in unseren Einheiten (Gramm und Quadratmillimeter) rund $5 \cdot 10^{-6}$; der Werth für Beryll ist hiervon nur der 70. Theil.

Die Winkeländerung, die zwei Ebenen innerhalb des Krystalles durch allseitig gleichen Druck erleiden, ist nach (21) gemessen dnrch die Constante:

$$B = s_{33} + s_{13} - s_{11} - s_{12};$$

ihr Werth ist für Beryll $B = 0{,}796 \cdot 10^{-8}$. Misst man den Druck in Atmosphären, so wird $(B) = 8{,}22 \cdot 10^{-8}$. Bildeten die Ebenen ursprünglich einen rechten Winkel, so ist die bei einem Drucke von 100 Atmosphären unter günstigen Umständen eintretende Winkeländerung $8{,}22 \cdot 10^{-6}$, d. h. immer noch nicht zwei Bogensecunden. Es ergibt sich hieraus, dass Beobachtungen dieser Winkeländerung, um eine Gleichung für die Elasticitätsconstanten zu erhalten, bei Beryll fast unmöglich wären und somit auch bei anderen Substanzen desselben Systems nicht sehr aussichtsvoll sind.

Die thermischen lineären Ausdehnungscoëfficienten (pro 1° C.) des Berylls (Smaragd) sind nach Fizeau:

$$a_0 = -1{,}06 \cdot 10^{-6}, \qquad a_1 = +1{,}37 \cdot 10^{-8}.$$

Setzt man diese Werthe mit denen der s_{hk} in die Gleichungen (25) ein, so erhält man:

$$-1{,}06 = -q_1 \,.\, 0{,}0167 + q_0\, 0{,}0462,$$
$$+1{,}37 = \quad q_1 \,.\, 0{,}0299 - q_0\, 0{,}00836,$$

und hieraus:

$$q_0 = -7{,}10, \qquad q_1 = +43{,}9.$$

Dies Resultat, welches parallel der Axe keine Wärmeabstossung, sondern eine Wärmeanziehung ergibt, ist im hohen Grade überraschend und folgt keineswegs mit Nothwendigkeit aus der parallel der Axe stattfindenden Zusammenziehung bei einer Erwärmung, denn bei anderen Werthen der Elasticitätsconstanten würde das Entgegengesetzte eintreten können.

Schliesslich sind noch nach den Formeln (16) die Elasticitätsconstanten des Berylls wirklich zu berechnen; die Rechnung ergibt:

$$c_{11} = 0{,}2746 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{12} = 0{,}0980 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{13} = 0{,}0674 \,.\, 10^{+8},$$
$$c_{33} = 0{,}2409 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{44} = 0{,}0666 \,.\, 10^{+8}.$$

Diese Werthe zeigen, dass diejenigen Relationen, welche aus der Poisson'schen Theorie sich unter der Voraussetzung ergeben, dass die Molecularwirkung nach allen Richtungen die gleiche ist, für Beryll nahezu erfüllt sind. Es ist c_{13} so genau $= c_{44}$, dass man eine strenge Gleichheit annehmen kann; statt $c_{11} = 3 \,.\, c_{12}$ findet sich $c_{11} = 2{,}8 \,.\, c_{12}$, also immerhin eine bemerkenswerthe Annäherung an das theoretische Verhältniss. Man darf demnach den Schluss ziehen, dass bei Beryll die Polarität der Molecüle nur schwach ist, und man eine bedeutende Annäherung an die Wirklichkeit erhält, wenn man sie völlig ignorirt.

Es ist von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Werthe der Constanten ergeben, wenn man diese Poisson'sche Relationen als streng gültig ansieht. Die demgemäss geänderten Werthe s und c seien durch den oberen Index $'$ unterschieden. Die Bedingungen:

$$c_{11}' = 3 \,.\, c_{12}', \qquad c_{13}' = c_{44}'$$

drücken sich in den Grössen s_{hk}' aus:

$$0 = s_{33}'(s_{11}' + s_{12}') + s_{13}'(s_{14}' - 2s_{13}'),$$
$$0 = 4s_{13}'^2 - (s_{11}' + 3s_{12}')s_{33}',$$

oder auch, indem man aus beiden durch Elimination von s_{11}' eine neue bildet:

$$(26) \qquad s_{44}' = \frac{2 s_{12}' s_{33}'}{s_{13}'} - 2 s_{13}', \qquad s_{11}' = \frac{4 s_{13}'^2}{s_{33}'} - 3 s_{12}'.$$

Bezeichnet man dann die direct durch die Beobachtung bestimmten Werthe wie bisher mit s_{hk}, so erhält man zur Bestimmung der drei Unbekannten s_{12}', s_{13}', s_{33}' die fünf Gleichungen:

$$s_{11} = \frac{4 s_{13}'^2}{s_{33}'} - 3 s_{12}', \qquad s_{12} = s_{12}', \qquad s_{13} = s_{13}', \qquad s_{33} = s_{33}',$$

$$s_{44} = \frac{2 s_{12}' s_{33}'}{s_{13}'} - 2 s_{13}'.$$

Dieselben sind durch Einführung der Näherungswerthe:

$$s_{12}' = s_{12} + \delta_{12}, \qquad s_{13}' = s_{13} + \delta_{13}, \qquad s_{33}' = s_{33} + \delta_{33}$$

lineär zu machen und lauten dann:

$$s_{11} - 4 \frac{s_{13}^2}{s_{33}} + 3 s_{12} = -3 \delta_{12} + 8 \frac{s_{13}}{s_{33}} \delta_{13} - 4 \frac{s_{13}^2}{s_{33}^2} \delta_{33},$$

$$s_{44} - 2 \frac{s_{12} s_{33}}{s_{13}} + 2 s_{13} = 2 \frac{s_{33}}{s_{13}} \delta_{12} - 2 \left(1 + \frac{s_{12} s_{33}}{s_{13}}\right) \delta_{13} + 2 \frac{s_{12}}{s_{13}} \delta_{33},$$

$$0 = \delta_{12}, \qquad 0 = \delta_{13}, \qquad 0 = \delta_{33}.$$

Die Auflösung ergibt nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\delta_{12} = +0{,}092, \qquad \delta_{13} = -0{,}025, \qquad \delta_{23} = -0{,}017,$$

und hiernach, sowie nach den Formeln (26), die folgenden Werthe der s_{hk}':

$$s_{11}' = 4{,}382, \qquad s_{12}' = -1{,}246, \qquad s_{13}' = -0{,}861,$$
$$s_{33}' = +4{,}602, \qquad s_{44}' = +15{,}042.$$

Stellt man hierzu die direct beobachteten Werthe, ferner ihre wahrscheinlichen Fehler Δ_{hk} und die Abweichungen $s_{hk}' - s_{hk} = \delta_{hk}$, so erhält man das System:

$$\begin{aligned}
s_{11} &= 4{,}325, & s_{12} &= -1{,}338, & s_{13} &= +0{,}836,\\
& & s_{33} &= +4{,}619, & s_{44} &= +15{,}00;\\
\Delta_{11} &= \pm 0{,}012, & \Delta_{12} &= \pm 0{,}029, & \Delta_{13} &= \pm 0{,}043,\\
& & \Delta_{33} &= \pm 0{,}009, & \Delta_{44} &= \pm 0{,}036;\\
\delta_{11} &= +0{,}057, & \delta_{12} &= +0{,}092, & \delta_{13} &= -0{,}025,\\
& & \delta_{33} &= -0{,}017, & \delta_{44} &= +0{,}042.
\end{aligned}$$

Dasselbe zeigt, dass die Abweichungen δ zweimal erheblich den wahrscheinlichen Fehler überschreiten, namentlich ist δ_{12} sehr bedeutend. Daher ist es als unwahrscheinlich zu bezeichnen, dass die Beryllmolecüle streng keine Polarität besitzen; — ein Resultat, das ja an sich plausibel ist, da ohne Polarität der Process des Aufbaues eines Krystalles nicht wohl zu erklären ist.

Immerhin ist die nahe Uebereinstimmung mit den theoretischen Resultaten dieser Annahme so merkwürdig, dass es lohnt, auch die Werthe der Constanten c_{hk}' zu bestimmen, wie sie sich aus diesen s_{hk}' nach (16) ergeben. Man erhält:

$$c_{11}' = 0{,}2666 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{33}' = 0{,}2422 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{44}' = 0{,}0665 \,.\, 10^{+8},$$
$$c_{12}' = \tfrac{1}{3} c_{11}' = 0{,}0889 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{13}' = c_{44}' = 0{,}06651 \,.\, 10^{+8}.$$

Dagegen fanden sich ohne Voraussetzung der Poisson'schen Resultate die Werthe:

$$c_{11} = 0{,}2746 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{33} = 0{,}2409 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{44} = 0{,}0666 \,.\, 10^{+8},$$
$$c_{12} = 0{,}0980 \,.\, 10^{+8}, \quad c_{13} = 0{,}0674 \,.\, 10^{+8}.$$

Diese Zusammenstellung zeigt die grosse Empfindlichkeit der Constanten c_{hk} gegenüber den Aenderungen der Grössen s_{hk}, welche ihre Bestimmung aus Beobachtungen überhaupt unsicher macht. Indess ist dies für die Anwendungen ohne Belang, da für diese stets die genauer zu bestimmenden s_{hk} benutzt werden, auch beurtheilt sich die Gültigkeit der Relationen (14) ebenso gut an diesen, wie an den eigentlichen Elasticitätsconstanten.

II. Bergkrystall.

1. Formeln für das rhomboëdrische System.

Wir definiren die Elasticitätsconstanten c_{hk} für das rhomboëdrische System durch die folgenden Formeln, bei welchen vorausgesetzt ist, dass die Z-Axe die krystallographische Hauptaxe, die YZ-Ebene die krystallographische Symmetrieebene der Form ist; die $+Y$-Axe trete aus einer der Rhomboëderflächen $+R$ aus, welche um die $+Z$-Axe herum liegen:

$$(27)\begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z, & -Y_z = c_{14}(x_x - y_y) + c_{44}y_z, \\ -Y_y = c_{12}x_x + c_{11}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z, & -Z_x = c_{44}z_x + c_{14}x_y, \\ -Z = c_{13}x_x + c_{13}y_y + c_{33}z_z, & -X_y = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}x_y + c_{14}z_x. \end{cases}$$

Dabei sei wieder gesetzt die Determinante dieser Coëfficienten:

$$(28)\qquad S = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{vmatrix};$$

und hierin der Coëfficient des h. Elementes der k. Columne (oder umgekehrt) gleich S_{hk}.

Es gelten dann die Relationen:

$$S_{11} = S_{22}, \quad S_{13} = S_{23}, \quad S_{44} = S_{55}, \quad S_{66} = 2(S_{11} - S_{12}),$$
$$S_{14} = -S_{24} = \tfrac{1}{2} S_{56};$$

ausser den hierin enthaltenen S_{hk} ist nur noch S_{33} von Null verschieden; wir behalten als voneinander unabhängig bei:

$$S_{11}, \quad S_{12}, \quad S_{13}, \quad S_{14}, \quad S_{33}, \quad S_{44}.$$

In diesen Grössen gibt sich der Coëfficient der lineären Dilatation E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ gegen die Coordinatenaxen bestimmten Richtung durch:

$$(29)\quad \left\{ \begin{aligned} SE = {} & S_{11}(1-\gamma^2)^2 + S_{33}\gamma^4 + (S_{14} + 2S_{13})\gamma^2(1-\gamma^2) \\ & + 2S_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2). \end{aligned} \right.$$

Durch dies E oder das reciproke $E = 1/E$ bestimmt sich die Biegung eines rechteckigen Prismas von den Dimensionen L, B, D durch die Wirkung einer in der Mitte angreifenden Belastung P nach der bekannten Formel:

$$(30)\qquad \eta = \frac{PL^3}{4EBD^3} = E\,\frac{PL^3}{4BD^3}.$$

Hinsichtlich der Drillung liegen beim rhomboëdrischen System die Verhältnisse complicirter, als bei dem hexagonalen, weil es hier keinerlei Orientirungen der Prismen gibt, bei welchen alle drei Kanten in die Richtungen von krystallographischen Symmetrieaxen fallen. Es kommen also hier die allgemeinen Formeln zur Anwendung, die ich für die Drillung eines rechteckigen Prismas aus beliebiger krystallinischer Substanz entwickelt habe.[1])

Nach denselben gibt sich der Drillungswinkel τ eines

1) W. Voigt, Wied. Ann. 29. p. 604. 1886.

Prismas von der Länge L, der grösseren Querdimension B, der kleineren D, durch ein Drehungsmoment N durch die Formel:

$$\tau = \frac{3NLT\left[1 + \frac{\Theta''^2}{ET}\left(\frac{D^2}{B^2} + \frac{D^3 f}{B^3}\right) + \frac{\Theta'^2}{ET}\frac{Df}{B}\right]}{D^3 B\left(1 + \frac{D}{B}f\right)}. \tag{31}$$

Hierin ist T der Drillungs-, E der Dehnungscoëfficient, welcher schon durch Formel (29) definirt ist; Θ' und Θ'' sind zwei ähnliche Functionen der Richtungscosinus α, β, γ, α_1, β_1, γ_1, α_2, β_2, γ_2, welche die Lagen von L, B und D gegen die Krystallaxen bestimmen. Es gilt nämlich:

$$\left.\begin{aligned}
S\,\mathrm{T} &= S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44})\gamma_2^2 \\
&\quad + 4(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})\gamma^2\gamma_1^2 \\
&\quad + 4S_{14}[(\gamma\beta_1 + \beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2], \\
S\Theta' &= (S_{44} + 2(S_{13} - S_{11}))\gamma\gamma_1 \\
&\quad + 2(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})\gamma^3\gamma_1 \\
&\quad + S_{14}[(\beta_1\gamma + \gamma_1\beta)(3\alpha^2 - \beta^2) + 2\beta\gamma(3\alpha_1\alpha - \beta_1\beta)], \\
S\Theta'' &= (S_{44} + 2(S_{13} - S_{11}))\gamma\gamma_2 \\
&\quad + 2(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})\gamma^3\gamma_2 \\
&\quad + S_{14}[(\beta_2\gamma + \gamma_2\beta)(3\alpha^2 - \beta^2) + 2\beta\gamma(3\alpha_2\alpha - \beta_2\beta)].
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die Grösse f ist eine Function des Verhältnisses B/D, welche bei Werthen desselben, welche 3 übersteigen, als merklich constant angesehen und demnach durch Combination von Beobachtungen eliminirt werden kann.

Die Orientirungen der Prismen, für welche $\Theta' = \Theta'' = 0$ ist, sind für die Beobachtung am geeignetsten, einmal weil sie nach der Theorie eine Drillung ohne Biegung gestatten, was in technischer Hinsicht erwünscht ist, andererseits, weil für sie die obige Formel sich sehr einfach auf:

$$\tau = \frac{3NLT}{D^3 B\left(1 + \frac{D}{B}f\right)} \text{ reducirt.} \tag{33}$$

Diese ganz allgemeinen Formeln (29) und (33) sollen nun für die speciellen Orientirungen der verschiedenen für die Beobachtung geeigneten Prismen angewandt werden.

Fällt die Längsrichtung in die krystallographische Haupt-

axe — Gattung (0^0) — so wird $\gamma = 1$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \alpha = \beta = 0$ sein, daher:

$$(34) \quad S\mathrm{E}_0 = S_{33}, \quad S\mathrm{T}_0 = S_{11}, \quad S\Theta_0' = 0, \quad S\Theta_0'' = 0.$$

Es gilt also für die Torsion die einfachere Formel (33); die sie enthaltende (nahe constante) Function f muss durch die Beobachtung bestimmt werden. Die Lage der Querdimensionen kann einzig auf ihren Werth influiren, im übrigen ist sie gleichgültig.

Liegt die Längsrichtung in der Symmetrieebene YZ im ersten oder dritten Quadranten, und schliesst sie mit der Hauptaxe den Winkel 45^0 ein, und fällt die grössere Querdimension (B) in die X-(Symmetrie-)Axe, so soll die Gattung Prismen mit ($+45^0$) bezeichnet werden. Hier ist $\gamma = \beta = 1/\sqrt{2}$, $\pm\gamma_2 = \mp\beta_2 = 1/\sqrt{2}$, $\alpha_1 = 1$, $\alpha = \alpha_2 = \beta_1 = \gamma_1 = 0$, also:

$$(35) \quad \begin{cases} S\mathrm{E}_{+45} = \frac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2(S_{13} - S_{14})), \\ \qquad S\Theta' = 0. \quad S\Theta'' = \pm(S_{33} - S_{11} + S_{14}). \\ S\mathrm{T}_{+45} = \frac{1}{2}(S_{44} + 2(S_{11} - S_{12}) + 4S_{14}). \end{cases}$$

Dass Θ'' von Null verschieden ist, lässt die Formel für die Torsion unbequem complicirt sein; man wird diese Gattung Prismen daher nicht gern zu Drillungsbeobachtungen benutzen.

Die Gattung (-45^0) unterscheidet sich von der vorigen nur dadurch, dass die Längsrichtung im zweiten Quadrant liegt, $\gamma = -\beta = 1/\sqrt{2}$ ist. Hier gilt:

$$(36) \quad \begin{cases} S\mathrm{E}_{-45} = \frac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2(S_{13} + S_{14})). \\ S\mathrm{T}_{-45} = \frac{1}{2}(S_{44} + 2(S_{11} - S_{12}) - 4S_{14}). \end{cases}$$

Liegt die Längsrichtung des Prismas normal zur Hauptaxe, d. h. in der Ebene der Nebenaxen, so hat man $\gamma = 0$, also für die Gattung (90^0):

$$(37) \qquad S\mathrm{E}_{90} = S_{11},$$

wie auch immer die Orientirung im übrigen sei. Dies Resultat ist analog dem bei hexagonalen Krystallen gefundenen. Ferner ist unter der gleichen Voraussetzung:

$$S\mathrm{T}_{90} = S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44})\gamma_2^2 + 4S_{14}[\beta\gamma_1(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2],$$
$$S\mathrm{T}_{90} = S_{14}\gamma_1\beta(3\alpha^2 - \beta^2), \qquad S\Theta_{90}'' = S_{14}\gamma_2\beta(3a^2 - \beta^2).$$

Unterscheiden wir wie beim Beryll zwei Gattungen (90^0 **A**)

und (90° B) jenachdem die kleinere oder grössere Querdimension in die Hauptaxe fällt, d. h. γ_2 oder $\gamma_1 = 1$ ist, so erhält man für die Gattung (90° A):

(38) $S\mathrm{T}_{90A} = 2(S_{11} - S_{12})$, $S\Theta'_{90A} = 0$, $S\Theta''_{90A} = S_{14}\beta(3\alpha^2 - \beta^2)$

hingegen für die Gattung (90° B):

(39) $S\mathrm{T}_{90B} = S_{44}$, $S\Theta'_{90B} = S_{14}\beta(3\alpha^2 - \beta^2)$, $S\Theta''_{90B} = 0$.

Es sind hiernach für die beiden Gattungen die Torsionscoëfficienten rings um die Hauptaxe her constant, nicht aber die gleichen Bedingungen entsprechenden Torsionswinkel, denn in Formel (31) variiren die Θ' und Θ'' mit α und β, auch ist f wechselnd. Da aber diese Ausdrücke in Gleichung (31) sämmtlich in Potenzen von D/B multiplicirt auftreten, so ist eine starke Abhängigkeit der Torsion von der Lage der Prismenaxe in der Ebene der Nebenaxen nicht zu erwarten; besonders findet dies statt bei der Gattung (90° A), da für diese $\Theta' = 0$ ist, welches nach Formel (31) in das grösste variable Glied multiplicirt ist.

Die Orientirung der Prismenaxe normal zu der krystallographischen Symmetrieebene hat die besondere Wichtigkeit, dass für sie die bisher als unbekannt benutzte Function f sich theoretisch bestimmen lässt.

Wir haben als die Gattung (90° *A*) oben diejenige bezeichnet, für welche die Längsrichtung und die Breitenrichtung normal zur Hauptaxe steht; wir wollen die Benennung (90° *AI*) speciell für Stäbchen normal zur Symmetrieebene einführen, wenn für sie:

$$\alpha = \beta_1 = \gamma_2 = 1, \quad \beta_2 = \gamma_1 = 0 \text{ ist.}$$

Für diese Gattung gibt die Theorie [1]) neben:

$$40)\quad \begin{cases} \mathrm{T}_{90AI} = \dfrac{2(S_{11} - S_{12})}{S}, \\ f_{90AI} = -\dfrac{2}{\pi}\dfrac{\sqrt{2S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 4S_{14}^2}}{2(S_{11} - S_{12})}\left(1 + 0{,}510\,\dfrac{S_{14}^2}{S_{44}\dfrac{(S_{11} - S_{12})}{2} - S_{14}^2}\right). \end{cases}$$

Die Gattung (90° *BI*) ist analog gegeben durch:

$$\alpha = \beta_2 = \gamma_1 = 1, \quad \beta_1 = \gamma_2 = 0;$$

1) l. c. p. 616. Dort ist in Formel (35) einzuführen:
$S_{55}' = 2(S_{11} - S_{12})$, $S_{44}' = S_{44}$, $S_{45}' = 2S_{14}$.

für sie gibt sich analog[1]):

$$(41)\quad \begin{cases} T_{90\,BI} = \dfrac{S_{44}}{S}, \\ f_{90\,BI} = -\dfrac{2}{\pi}\dfrac{\sqrt{2S_{44}(S_{11}-S_{12})-4S_{14}^2}}{S_{44}}\left(1+0{,}510\dfrac{S_{14}^2}{S_{44}\dfrac{(S_{11}-S_{12})}{2}-S_{14}^2}\right) \end{cases}$$

Sind nun aus den Beobachtungen nach den vorstehenden Formeln die sechs unabhängigen Determinantenverhältnisse:

$$S_{11}/S = s_{11}, \quad S_{12}/S = s_{12}, \quad S_{13}/S = s_{13},$$
$$S_{14}/S = s_{14}, \quad S_{33}/S = s_{33}, \quad S_{44}/S = s_{44}$$

berechnet, so bestimmen sich aus ihnen die sechs Elasticitätsconstanten:

$$c_{11}, \quad c_{12}, \quad c_{13}, \quad c_{14}, \quad c_{33}, \quad c_{44}$$

durch die folgenden Gleichungen:

$$(42)\quad \begin{cases} \text{a)} & c_{11}s_{11} + c_{12}s_{12} + c_{13}s_{13} + c_{14}s_{14} = 1. \\ \text{b)} & c_{12}s_{11} + c_{11}s_{12} + c_{13}s_{13} - c_{14}s_{14} = 0. \\ \text{c)} & 2c_{13}s_{13} + c_{33}s_{33} = 1. \\ \text{d)} & c_{13}(s_{11} + s_{12}) + c_{33}s_{13} = 0. \\ \text{e)} & 2c_{14}s_{14} + c_{44}s_{44} = 1. \\ \text{f)} & c_{14}(s_{11} - s_{12}) + c_{44}s_{14} = 0. \end{cases}$$

Aus c) und d) folgt:.

$$(43)\quad \begin{cases} c_{13} = \dfrac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2}, \qquad c_{33} = \dfrac{s_{11}+s_{12}}{s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2}, \\ \text{aus e) und f):} \\ c_{14} = \dfrac{-s_{14}}{s_{44}(s_{11}-s_{12})-2s_{14}^2}, \qquad c_{44} = \dfrac{s_{11}-s_{12}}{s_{44}(s_{11}-s_{12})-2s_{14}^2}, \\ \text{aus a) und b):} \\ c_{11}+c_{12} = \dfrac{1-2c_{13}s_{13}}{s_{11}+s_{12}}, \qquad c_{11}-c_{12} = \dfrac{1-2c_{14}s_{14}}{s_{11}-s_{12}}, \\ c_{11}+c_{12} = \dfrac{s_{33}}{s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2}, \quad c_{11}-c_{12} = \dfrac{s_{44}}{s_{44}(s_{11}-s_{12})-2s_{14}^2}. \end{cases}$$

Unter diesen Constanten bestehen nach der Poisson'schen Theorie, wenn vorausgesetzt wird, dass die Molecüle

---

1) ibid. In Formel (35) zu setzen:
$S_{55}' = S_{44}$, $S_{44}' = 2(S_{11} - S_{12})$, $S_{45}' = 2S_{14}$.

der Substanz keine Polarität besitzen, dieselben beiden Relationen, die für das hexagonale System gelten, nämlich:

(44) $$c_{13} = c_{44}, \qquad c_{11} = 3c_{12}.$$

Aus den Verhältnissen s_{hk} bestimmt sich wiederum die Deformation eines rhomboëdrischen Krystalles bei anderen als den oben vorausgesetzten Umständen.

Ist ein beliebig gestaltetes Stück einem allseitig gleichen Druck ausgesetzt, so folgt genau, wie für das hexagonale System gefunden:

(45) $$\begin{cases} x_x = -p(s_{11} + s_{12} + s_{13}) = y_y, \quad z_z = -p(2s_{13} + s_{33}), \\ y_z = z_x = x_y = 0. \end{cases}$$

Die Compressionscoëfficienten parallel und normal zur Hauptaxe werden daher auch:

(46) $$\begin{cases} A_0 = 2s_{13} + s_{33}, \quad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \\ \text{der cubische Compressionscoëfficient:} \\ M = s_{33} + 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13}. \end{cases}$$

Ebenso folgt für die Aenderung des Winkels χ zwischen zwei Ebenen, deren Normale durch die Richtungscosinus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ und $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ gegen die Krystallaxen bestimmt sind, dieselbe Formel:

(47) $$\delta\chi \sin\chi = -p(s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12})(2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)\cos\chi)$$

mit dem charakteristischen Coëfficienten:

$$B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12}.$$

Auch bei einseitigem Druck auf die Basis oder Mantelfläche verhält sich ein Cylinder aus einem rhomboëdrischen Krystall einem hexagonalen gleich, falls seine Axe in die krystallographische Hauptaxe fällt, nicht hingegen bei anderer Orientirung. Man kann daher für rhomboëdrische Krystalle aus den thermischen Ausdehnungscoëfficienten a_0 und a_1 parallel und normal zur Hauptaxe ebenfalls die Grösse der Wärmeabstossung, gemessen durch q_0 und q_1, bestimmen wie für hexagonale durch die Formeln:

(48) $$a_0 = q_1 2s_{13} + q_0 s_{33}. \qquad a_1 = q_1(s_{11} + s_{12}) + q_0 s_{13}.$$

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IX. *Ueber die Abkühlung der Kohlensäure bei ihrer Ausdehnung;*

von Eduard Natanson.

(Hierzu Taf. IV Fig. 7—10.)

Ueberall, wo von der kinetischen Theorie der Gase die Rede ist, wird der Beweis, dass zwischen den Gasmolecülen nur schwache Kräfte wirken, aus den Versuchen von W. Thomson und Joule über die Ausdehnung der Gase geführt. Wenn also in qualitativer Hinsicht diese Untersuchungen Würdigung gefunden haben, blieben hingegen ihre quantitativen Resultate, die doch ein Maass für die von inneren Kräften geleistete Arbeit abgeben, ohne wichtigen Einfluss auf die kinetische Theorie.[1]) Nun ist die Frage über die Wirkungsweise der Gasmolecüle aufeinander als grundlegende in dieser Theorie zu bezeichnen, und keiner der Versuche, gewisse Ansichten darüber auszubilden, hat zu einem allgemein anerkannten Resultate geführt.

Ich denke, dass neue Messungen der inneren Arbeit in verschiedenen Gasen die Kenntniss der Molecularkräfte bedeutend fördern könnten; gleichzeitig würden sie möglicherweise dazu beitragen, eine rationelle Zustandsgleichung aufzustellen. — Ich selbst habe mit der Kohlensäure, und zwar zwischen einer und 25 Atmosphären Druck derartige Messungen ausgeführt, über welche ich unten berichten will. Zuvor sei es mir erlaubt, Hrn. Prof. A. Kundt, dem ich die Möglichkeit, die Versuche anzustellen, verdanke, für seine schätzbaren Rathschläge meine aufrichtige Dankbarkeit an dieser Stelle zu äussern.

§ 1. Die Methode, die Sir W. Thomson ersonnen und in Gemeinschaft mit Joule experimentell ausgeführt hat[2]), gibt zwar nicht direct den Werth der inneren Arbeit, erlaubt

1) Aus dem Standpunkte der kinetischen Theorie wurde der Thomson'sche Erkältungseffect, so viel ich weiss, von van der Waals (Continuität, deutsche Ausgabe. p. 114 u. f.) und kürzlich, nachdem schon diese Abhandlung geschrieben war, von Sutherland (Phil. Mag. **22.** p. 81. 1886) behandelt. Die Versuche selbst blieben unwiederholt.

2) W. Thomson u. J. P. Joule, Phil. Trans. **143.** p. 357. 1853; **144.** p. 321. 1854 u. **152.** p. 579. 1862.

aber, bei kleinen Werthen der äusseren Arbeit die Summe beider zu messen; alsdann kann die erste mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Die äussere Arbeit, die in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess die innere begleitet, beträgt beispielsweise beim Kohlensäuregas für 0° C. und 760 mm Druck etwa 9 Proc. dieser letzteren; sollte sich dagegen das Gas unter Ueberwindung des atmosphärischen Druckes ausdehnen, so würde die äussere Arbeit etwa 10000 Proc. der inneren ausmachen. Aus diesen Zahlen ersieht man sofort die Wichtigkeit dieses sinnreichen Verfahrens. Doch scheinen die von Thomson und Joule erhaltenen Zahlenresultate nicht einwurfsfrei zu sein.

Die Gase, die zu den Versuchen dienten, waren nicht rein. In den Versuchen von 1854 wurde z. B. die Kohlensäure direct aus einem Fass entnommen, in welchem Bier gährte. Der Procentgehalt an Kohlensäure in der Mischung war während des Versuches veränderlich infolge des Zuflusses äusserer Luft in das Fass. Er betrug in vier Versuchen: in dem ersten 94,89 bis 65,72 Proc.; in dem zweiten 95,51 bis 70,68 Proc.; in dem dritten 95,51 bis 85,92 Proc. — Nur in dem vierten, welcher kurze Zeit gedauert hat, war er beständig. Im Jahre 1862 wurden die Versuche wiederholt. Der Procentgehalt während eines Versuches war constant, jedoch war er sehr verschieden in verschiedenen Experimenten und grösstentheils ziemlich gering: 31, 10, 96, 37, 11, 2, 98, 43, 22, 99, 32, 12, 98, 98. Das übrige bildete Luft und in drei Fällen Luft und Wasserstoff. Deshalb können nur wenige dieser Versuche zur Berechnung der Abkühlung der reinen Kohlensäure herangezogen werden, und in diesen waren noch merkliche Mengen fremder Gase vorhanden, deren Einfluss unbekannt ist. Die übrigen Versuche waren, wie es scheint, zur Untersuchung von Gasgemischen speciell angestellt.

Nun sind die Erscheinungen, die in Gasmischungen zu Stande kommen, weit complicirterer Natur, als die in homogenen Körpern, und können bis jetzt aus den letzteren nicht hergeleitet werden. Als feststehend kann sogar betrachtet werden, dass die resultirenden Erscheinungen in Mischun-

gen keineswegs der Summe derselben Erscheinungen in den Bestandtheilen gleichkommen. Es soll hier nur an die Untersuchungen von Andrews[1]) über die kritische Temperatur von Kohlensäure und Luftmischungen erinnert werden: diese Temperatur wurde bei sehr kleinen Beimengungen von Luft bedeutend erniedrigt gefunden. Daraus folgt, dass die moleculare Anziehung in der Mischung stark mit der Vergrösserung des Procentgehaltes eines fremden Gases sinkt; diese Kräfte sind es aber, welche in den Joule-Thomson'schen Versuchen Arbeit leisten. Die Reinheit des zu untersuchenden Gases ist demnach für unseren Zweck eine Hauptbedingung.

Die letzterwähnten Umstände treten deutlich aus den Resultaten der englischen Forscher hervor und wurden auch von ihnen selbst hervorgehoben. Die Abkühlung des Stickstoffes unter ihren Versuchsbedingungen ist kleiner als die des Sauerstoffes, allein die der Luft ist kleiner als die des Stickstoffes.

Nimmt man an, dass jeder der Bestandtheile sich so abkühlt, wie wenn der andere nicht vorhanden wäre, und dass dann eine Ausgleichung der Temperaturen der Bestandtheile erfolgt, und berechnet man unter diesen Annahmen aus den Versuchen über Gasgemische die Abkühlung der Kohlensäure allein, so müsste man unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung stets dieselben Resultate erhalten. Indessen sind die Resultate um über 100 Proc. verschieden, so betragen die ausgerechneten Abkühlungen in Graden Celsius: 3,156; 2,99; 4,367; 3,052; 2,648; 4,215; 1,94 u. s. f. Um diese Zahlen in besseren Einklang zu bringen, versuchten Thomson und Joule anstatt des wirklichen Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft und der Kohlensäure (1/1,39) verschiedene andere Grössen einzuführen; alsdann aber wäre man genöthigt, der Kohlensäure eine 0,7 mal grössere specifische Wärme, als der Luft zuzuschreiben, während sie in der That 1,39 mal grösser ist.

Diese Umstände haben mich bewogen, die Thomson'schen Versuche zu wiederholen und sie so weit auszudehnen,

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. **23**. p. 514—522. 1876.

wie es die Mittel erlaubten, über welche ich verfügte. Die angewandte Methode war die schon erwähnte sinnreiche Methode von Thomson; nur habe ich mich bemüht, durch passende Einrichtungen gewisse Fehlerquellen zu beseitigen.

§ 2. Die Versuche wurden mit Kohlensäure ausgeführt. Dieses Gas wurde gewählt, da erstens darin moleculare Kräfte ziemlich deutlich wirken, und deshalb die innere Arbeit der Messung leichter zugänglich ist, andererseits aber, da die Kohlensäure in vielen Hinsichten eingehender als andere Gase erforscht ist, und demnach Daten zur Berechnung der Versuche vorliegen. Schliesslich kann man sich Kohlensäure leicht in grossen Mengen und ausreichender Reinheit verschaffen. Es wurde die jetzt im Handel befindliche, in eisernen Flaschen condensirte Kohlensäure benutzt.

Der benutzte Apparat ist auf Fig. 7 abgebildet. — *A* ist die Kohlensäure haltende eiserne Flasche, 250 Atmosphären aushaltend, 1 m hoch und 10 cm im inneren Durchmesser. Sie enthält etwa 8 kg flüssige Kohlensäure, was ungefähr 4000 l gasförmige Kohlensäure repräsentirt, eine Quantität, die für vier bis zehn meiner Versuche ausreichte. Der Druck des Kohlensäuregases bei Zimmertemperatur beträgt ungefähr 55 Atmosphären; eine solche Flasche ist also ein ausgezeichneter Generator sowohl in Betreff des Druckes, als auch der Menge des Gases, die sie enthält. Ohne Pumpwerke kann damit bei grossen Drucken gearbeitet werden, was der Einfachheit. sowie der Stetigkeit des Druckes halber von Wichtigkeit ist.

Die Hähne (*B*), die an solchen Flaschen angebracht sind, haben die Eigenschaft, auf kleine Aenderungen der Temperatur empfindlich zu sein; kleine Temperaturerhöhungen genügen, um den engen Kanal, durch welchen das Gas durchströmt, um eine gegen seinen eigenen Durchmesser merkliche Grösse zu verkleinern, so dass der Strom schwächer wird und sogar ganz aufhört. Zur Vermeidung dieser Erscheinung wurde der Blechcylinder *C* angebracht, in welchem sich Wasser befand.

Mit der Zeit sinkt die Stärke des Gasstromes noch aus einem zweiten Grunde. — Die flüssige Kohlensäure kühlt sich

beträchtlich bei ihrer Verflüchtigung ab, der Sättigungsdruck wird kleiner, und der Strom des Gases bei gleichem Gegendrucke schwächer. Die Umgebung der Flasche mit einem grossen mit Wasser gefüllten Gefässe half nur theilweise ab, d. h. der stationäre Zustand, bei welchem die vom Wasserbad zufliessende Wärmemenge der verbrauchten gleich wäre, war bei dem Versuche nicht abzuwarten. Nach vielen unfruchtbaren Versuchen wurde das Kugelgefäss *D* eingeschaltet, welches mit dem Hahne *E* und einem Manometer *F* versehen ist.

Der Schraubhahn *E* war dank der Feinheit der Nadel, die den Verschluss bildet, und der Kleinheit seines Schraubenganges so ausserordentlich empfindlich, dass bei Schwankungen des Druckes in *D*, die bis zehn Atmosphären gingen, der Druck in den weiteren Theilen des Apparates bei einiger Uebung mittelst Handregulirung beinahe völlig beständig erhalten werden konnte. — Die Construction des Kugelgefässes, welchem man ein ziemlich grosses Volumen geben wollte, um starke Druckänderungen in ihm während der Manipulation mit dem Hahne *B* zu vermeiden, musste wegen der Grösse der auf dasselbe wirkenden Kräfte stark sein. In der That bei einem Drucke von 55 Atmosphären betrug die Kraft, welche die beiden Halbkugeln voneinander loszureissen suchte, 34650 kg. Es musste also jeder der zehn Bolzen, welche die Halbkugeln verbanden, einen Zug von etwa 3,5 Tausend Kilogramm aushalten können. Die Schrauben waren aus Stahl mit tiefem Gewinde verfertigt und hatten 10 mm im Durchmesser. Aus *D* ging das Gas in den Trockenapparat *G*, welcher aus zwei je 1 m langen Röhren bestand, welche mit Chlorcalcium gefüllt waren. Von hier aus führte das Rohr *H* in das Bad *I*. Das kupferne Rohr *H* war dazu bestimmt, das Gas mittelst einer Lampe ungefähr auf die Temperatur des Bades zu bringen. Das Thermometer *K* sollte die Temperatur des Gases beim Eintritt in das Bad angeben. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Gas, nachdem es auf seinem Wege bedeutende Massen von grosser Wärmecapacität getroffen hatte, in *K* nahezu auf die Zimmertemperatur gekommen war.

Das Kühlrohr im Bade *I* besteht aus einer Reihe von kupfernen Röhren, welche 30 mm im Durchmesser und eine gemeinsame Länge von circa 7 m hatten. Um die Berührungsfläche des Metalles zu vergrössern, waren die Röhren mit Drehspähnen dicht gefüllt, ein Mittel, welches schon von E. Wiedemann angewendet wurde und sich als vortrefflich erwies. Das Kühlrohr befand sich in einem grossen, 120 cm hohen Gefässe, welches etwa 500 l Wasser fasste. Infolge dieser grossen Wassermenge wechselte die Temperatur des Bades während des Versuches nur sehr wenig. Am Ende des letzten Kühlrohres ist der Theil *L* aufgesetzt, welcher in Fig. 8 besonders gezeichnet ist. *a* ist ein poröser Pfropfen von Baumwolle oder von Schichten von Baumwolle und Filz, hinter welchem die Ausdehnung des Gases vor sich geht; er kann mittelst der Schraube *b* zwischen zwei durchbohrten Platten beliebig fest zusammengedrückt werden. Von der Wand des Rohres ist er mittelst eines dicken Kautschukstückes *k* isolirt. Mit dem Stück *L* (Fig. 7) ist mittelst conischer Verbindung das Stück *M* verbunden, in welches seinerseits das Glasrohr *N* eingesetzt ist, das mit dem Verschraubungshahne *O* versehen war. Endlich dienen die seitlichen Abzweigungen zur Messung des Druckes vor dem Pfropfen und der Druckdifferenz vor und hinter dem Pfropfen.

Zu diesem Ende ist die Oeffnung *g* mittelst eines Bleirohres mit dem Manometer *P* verbunden, die Oeffnung *e* mit dem Luftmanometer; im Punkte *a* verzweigt sich noch das Bleirohr und mündet in einen Schenkel eines U-förmigen Rohres *Q*, welches mit dem zweiten Ende mittelst eines dritten Bleirohrs in Communication mit der Oeffnung *f* steht. Auf diese Weise messen die Manometer *P* und *Q* den Druck des Gases vor dem Pfropfen und das Manometer *R* die Differenz des Druckes vor und hinter dem Pfropfen, eine Grösse, die fast in allen Versuchen gleich war und nahezu 80 cm Quecksilberdruck betrug. Das Manometer *Q* wurde mit einem Kathetometer abgelesen, das Differentialmanometer mittelst zweier festen Fernrohre auf einer Scala, die auf dem Stativ befestigt war. Der Hahn *b* erlaubte, das Differentialmano-

meter auszuschalten. Die Construction des Manometers Q unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Luftmanometer dadurch, dass ausser der Erweiterung cd vor dem Messrohr de noch eine zweite Erweiterung ef hinter ihm angebracht ist, die dann in ein ganz enges Capillarrohr fg übergeht. Der Einfluss der kleinen Kugel ef ist klar; sie vergrössert die Empfindlichkeit des Instrumentes im Verhältniss $(v+w)/v$, wenn v das veränderliche Volumen der Luft im Rohr de bezeichnet und w dasjenige, welches in der Kugel ef enthalten ist. Die Verrückungen der Quecksilbersäule werden also nicht nur grösser durch das Vorhandensein der Kugel ef, sondern auch gleicher für gleiche Druckzuwachse. Ein solches Manometer kann aber augenscheinlich nur in den Grenzen der Volumina $v+w$ bis w gebraucht werden, d. h. in den Grenzen der Drucke $a/(v+w)$ bis a/w, wo a eine Constante bezeichnet, die von der ursprünglichen Luftmenge im Manometer abhängt. Um diese Constante ändern zu können, war das Capillarrohr fg angebracht. Das Ende g wurde vorsichtig abgebrochen (infolge der Capillarität des Rohres änderte sich dadurch das Volumen w nur um einen zu vernachlässigenden Betrag), das Ende g wurde durch das Rohr h mit dem Trockenapparat i verbunden, welcher von der anderen Seite mit der Atmosphäre communicirte, endlich der Hahn k mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht.

Durch Zusammendrücken oder Ausdehnen der Luft in kl konnte man den Schenkel de mit Quecksilber füllen oder ihn davon freimachen (das Volumen des Schenkels kl ist grösser als dasjenige des Schenkels cd) und durch Wiederholung dieser Manipulation trockene Luft in das Manometer einführen; darauf wurde der Meniscus im linken Schenkel auf die erforderliche Höhe gebracht und das Ende g zugeschmolzen.

Bevor das Manometerrohr gebogen worden war, wurde ein Glashahn in k angeschmolzen und mittelst Quecksilberwägungen die einzelnen Theile des Rohres sorgfältig calibrirt. Zu einer vollen Druckbestimmung gehören folgende Elemente:

1. Bei geöffnetem Hahne k: a) der Barometerstand b, b) die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen $\pm h_0$

(das Zeichen +, wenn das Quecksilber im linken Schenkel höher steht als im rechten), c) die Entfernung des Meniscus im linken Schenkel von einem Fixpunkt, woraus sich das anfängliche Luftvolumen (v_0) ergibt, d) die Temperatur der Umgebung, welche an dem Thermometer τ abgelesen (τ_0) wird.

2. Während des Versuches dieselben Grössen, b ausgenommen, d. h. v, h, τ.

Daraus ergibt sich p:

$$p = \frac{a + \tau_1}{a + \tau_0} \frac{v_0}{v_1} (b \mp h_0) \pm h_1, \text{ wo } a \text{ 273 bedeutet.}$$

Die Dimensionen des Apparates waren so gewählt, dass er Messungen zwischen 1 und 30 Atmosphären gestattete. Mittelst dieses Manometers wurde das Federmanometer calibrirt, und in einigen Versuchen beschränkte man sich auf die Beobachtung nur dieses letzteren. Ausserdem diente dieses Federmanometer zur schnellen Orientirung während des Versuches.

Auf das Rohr L war ein Kork (S) aufgekittet und auf dem Kork ein aus Theilen bestehender Boden (V) angebracht, welcher zusammen mit dem Cylinder X ein Gefäss bildete, in welches Baumwolle gelegt oder Wasser gegossen werden konnte. Im Innern des Rohres N befand sich ein von einem Schutzrohr umgebenes Thermometer (T_g), das unten aus Kupfer, oben aus Glas angefertigt war. Das Schutzrohr war unten mit ein wenig Quecksilber zur besseren Leitung gefüllt. Zur Isolirung von den Wänden des Rohres war das Thermometer mit einem Korkcylinder umgeben, welcher weder das Thermometer, noch die Wände berührte und sich nicht direct auf die Platte c (Fig. 8), sondern auf eine Schicht Baumwolle stützte, die lose auf die Platte c aufgelegt war. Ein zweites Thermometer (T_a) befand sich in dem Gefässchen Y (Fig. 7), welches ein Ganzes mit der Fassung M bildete und ebenfalls mit Quecksilber gefüllt war, ein drittes endlich (T_b) tauchte in das Bad I.

Das Gas strömte noch, nachdem es den Hahn O verlassen hatte, durch die Gasuhr Z, mittelst welcher das Volumen des während einer Minute hindurchgegangenen Gases bestimmt

werden konnte. Von hier aus wurde das Gas ins Freie geleitet.

Das Thermometer K war in ganze Grade getheilt, das Thermometer τ in $^1/_{20}$ Grade, und die drei Thermometer T_g, T_a, T_b, welche von Müller in Bonn angefertigt waren, in $^1/_{50}$ Grade. Man konnte also bequem 0,002° C. an ihnen ablesen. Die Theilung ging in allen von -1 bis $+1$ und von $+13$ bis $+26$. Diese Thermometer wurden sorgfältigst Grad für Grad in einem grossen Quecksilberbad verglichen und die Correction eines von ihnen gegen das Normalthermometer des Laboratoriums bestimmt. Die sich ergebenden Correctionen waren unbedeutend und für die ganze Scala fast dieselben. Indessen veränderten sie sich in gewissen Grenzen mit der Zeit, sodass der Vergleich der Thermometer öfters vorgenommen werden musste. Da die Capillaren eng waren, musste man sich überzeugen, ob der Stand des Quecksilberfadens nicht davon abhängig ist, wie er die Gleichgewichtslage — im Steigen oder im Sinken — erreicht. Mehrfache Proben haben jedoch in beiden Fällen identische Resultate ergeben.

§ 3. Ein Versuch umfasst folgende Manipulationen.

Das Manometer wird auf die oben besprochene Art mit der erforderlichen Menge trockener Luft gefüllt, die Temperatur des grossen Bades durch Zugiessen von Wasser von geeigneter Temperatur auf ca. 20° C. gebracht, der Barometerstand (b), die Differenz der Quecksilberniveaus im Luftmanometer (h_0), die Entfernung des Meniscus vom Fixpunkt im linken Schenkel (v_0), bestimmt und die Temperatur, welche die vier Thermometer τ, T_g, T_b, T_a zeigen, abgelesen. Nun werden die Hähne geöffnet.

Bei einer bestimmten Lage des Hahnes O wächst der Druck zwischen dem Hahn E und dem Pfropfen so lange, bis er dem atmosphärischen Drucke gleich wird, vermehrt um den Betrag der Widerstände des Pfropfens, des Hahnes, der Gasuhr und der übrigen Widerstände, die aber gegen die drei ersten zu vernachlässigen sind. Von diesen kann der eine, nämlich der des Hahnes O, beliebig gross gemacht werden (die anderen sind bei einer gegebenen Strömungs-

geschwindigkeit constant), sodass es für jede Lage des Hahnes E eine „correspondirende" Lage des Hahnes O gibt, mit welcher man vor dem Pfropfen den gewünschten Druck (p_0) erzielt. Dann ist aber auch der Druck hinter dem Propfen (p_1) ein ganz bestimmter, und zwar kleiner, als p_0 um den Betrag des Widerstandes des Pfropfens. Dieser wächst mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit. Infolgedessen ist es immer möglich, ausser einem im voraus bestimmten Drucke p_0 eine gegebene Druckdifferenz $p_0 - p_1$ zu erzielen, und zwar dadurch, dass man die Einstellungen der beiden Hähne E und O gleichzeitig so ändert, dass sie nicht aufhören für den Druck p_0 „correspondirend" zu sein, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit verkleinert oder vergrössert. So findet man für jeden Druck p_0 eine entsprechende Strömungsgeschwindigkeit, um die gewünschte Druckdifferenz $p_0 - p_1$ hervorzubringen.

Damit sind aber alle Bestimmungsstücke, die man in der Hand hat, gegeben. Um bei ungleichen anfänglichen Drucken gleiche Druckdifferenzen und gleichzeitig gleiche Mengen des in der Zeiteinheit durchfliessenden Gases zu haben, muss man die Beschaffenheit des Pfropfens ändern. In der Praxis ist eine solche Regulirung der Hähne E und O, dass sich beliebige, im voraus bestimmte Drucke und Druckdifferenzen herstellen, sehr leicht. Im Verlaufe einer Minute erreichten p_0 und p_1 einen stationären Werth, welchen sie bis zum Ende des Versuches beibehielten. Die einzige Bedingung dazu ist nur, dass die Strömungsgeschwindigkeit beständig bleibt. Da eine völlig exacte Erfüllung dieser Bedingung unmöglich ist, so erleiden p_0 und p_1 gewisse Schwankungen, und zwar die Differenz $p_0 - p_1$, auf die es hier ankommt, Schwankungen von im Maximum 5 mm, gewöhnlich aber weit weniger.

Solche Schwankungen haben keinen Einfluss auf das Resultat, weil sie sehr klein sind und sofort durch entgegengesetzte Aenderungen gedeckt werden. Vor uncompensirten Variationen des Druckes muss man sich hüten, weil mit ihnen beträchtliche äussere Arbeiten verbunden sind.

Wenn der gewünschte Druck und die gewünschte Druck-

differenz sich hergestellt hatten, notirte von Minute zu Minute folgende Elemente:

Ein Beobachter die Temperaturen, welche von T_a, T_g und T_b angezeigt wurden bei sorgfältigem Mischen des grossen Bades I und des kleinen X in den Fällen, wo dieses letztere mit Wasser gefüllt war;

Ein zweiter die Quecksilberhöhe im Luftmanometer in Bezug auf einen Fixpunkt (v_1), die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Differentialmanometer ($H = 760 \,.\, \Delta p$), die Temperatur des Thermometers τ und die Angaben der Gasuhr (n).

Ein dritter war ausschliesslich mit der Regulirung des Hahnes E beschäftigt.

Wenn das Thermometer T_g 7—10 Minuten dieselbe Temperatur unverändert angab, brach man dem Versuch ab.

Die Dauer eines Versuches betrug 20—30 Minuten.

Ein vollständiger Versuch schliesst demnach die Ermittelung folgender Grössen in sich ein:

$$b,\ h_0,\ \tau_0,\ v_0,\ T_{g_0},\ T_{b_0},\ T_{a_0};$$
$$h,\ \tau,\ v,\ T_g,\ T_b,\ T_a,\ n \text{ und } H,$$

gemessen jede Minute während der Dauer des Versuches.

§ 4. Es wurden 53 definitive Versuche ausgeführt, welche in drei Reihen zerfallen.

In die erste Reihe gehören 30 Versuche, bei welchen der Druck p_0 von 2 bis 18 Atmosphären betragen hat. In dem Gefäss X befand sich Baumwolle. Der Pfropfen wurde zweimal gewechselt; bei dem einen hat man zwischen 2 und 9, bei dem anderen zwischen 5,5 und 18 Atmosphären gearbeitet, wobei die Quantität Gas, welche in der Minute durchströmt, von 13 bis 37, resp. von 18 bis 44 l sich änderte.

Bei der zweiten Reihe der Versuche hatte man in das Bad X Wasser gegossen, dessen Temperatur (durch Zugiessen von wärmerem oder kälterem Wasser) möglichst gleich der des Thermometers T_g gehalten wurde.

Diese Reihe zerfällt in drei Gruppen, deren Grenzen 2,08 bis 2,83; 8,7 bis 19,1 und 23,7 bis 25 Atmosphären betragen.

In diesen beiden Reihen war die Quantität Gas pro Minute in verschiedenen Versuchen verschieden, und die Druckdifferenz constant; in der dritten Reihe war umgekehrt die Strömungsgeschwindigkeit nahezu dieselbe in allen vier Versuchen, und der ursprüngliche Druck und die Druckdifferenz veränderlich.

In der Tab. I sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Als T_g, T_b und T_a ist die Endtemperatur angegeben; für p_0 (in Atmosphären) und $H = \Delta p . 760$ (in Millimetern, also Δp in Atmosphären) — die Mittelwerthe für die Zeit, während welcher T_g constant war.

Tabelle I.

Reihe I.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p . 760$	p_0	ΔT
4	13	18,680	19,840	19,080	798	2,07	1,160
5	13	19,170	20,390	19,450	798	2,08	1,220
2	14	19,840	20,030	20,260	800	2,18	1,190
1	14	19,650	20,820	20,050	799	2,21	1,170
3	14	18,900	20,140	19,250	801	2,39	1,240
6	19	19,200	20,460	19,490	798	3,07	1,260
7	27	19,295	20,545	19,780	803	5,15	1,250
8	27	19,760	21,000	19,280	801	5,30	1,270
13	30	20,180	21,430	20,730	799	6,08	1,250
14	31	20,220	21,470	20,700	798	7,18	1,250
9	32	18,840	20,110	19,310	800	7,53	1,270
11	34	19,700	20,935	20,325	801	8,30	1,235
12	34	19,700	20,970	20,300	800	8,42	1,270
10	37	19,275	20,560	19,720	802	9,06	1,285
28	18	19,080	20,300	19,470	799	5,48	1,220
26	19	19,480	20,630	20,280	800	5,97	1,150
29	21	19,770	21,020	20,190	798	7,00	1,250
22	25	19,640	20,890	20,060	800	8,73	1,250
15	25	17,780	19,025	18,380	797	9,48	1,245
24	28	19,610	20,855	20,280	798	10,25	1,245
21	30	18,940	20,240	19,490	799	11,5	1,300
16	33	18,390	19,700	19,000	797	13,4	1,310
18	36	20,410	21,710	20,960	800	14,1	1,300
27	34	19,010	20,370	19,340	801	14,3	1,360
19	39	20,600	21,930	21,280	801	15,9	1,330
30	39	19,840	21,230	20,260	800	16,4	1,390
17	41	19,280	20,640	19,930	798	17,1	1,360
20	43	18,100	19,495	18,750	801	17,8	1,395
25	42	19,720	21,110	22,420	801	17,9	1,390
23	44	18,105	19,550	18,555	801	18,1	1,445

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Reihe II.

Nr.	n	T_g	T_l	T_a	$H=\Delta p.760$	p_0	ΔT
33	25	19,325	20,605	$= T_g$	761	8,7	1,280
34	26	19,675	20,935		760	9,0	1,260
37	25	19,550	20,830		761	9,8	1,280
31	30	19,600	20,915		761	12,6	1,315
32	30	19,400	20,700		761	12,6	1,300
38	35	19,220	20,575		759	16,5	1,355
39	35	19,215	20,570		761	16,5	1,355
40	35	19,420	20,785		760	16,7	1,365
41	37	19,420	20,800		760	17,0	1,380
42	38	19,660	21,030		761	18,0	1,370
43	38	19,620	21,010		761	19,0	1,390
36	39	19,600	21,020		761	19,1	1,420
44	35	19,640	20,870		760	2,08	1,230
45	35	19,560	20,800		759	2,70	1,240
46	35	19,280	20,570		760	2,78	1,220
47	35	19,285	20,535		761	2,83	1,250
48	35	19,390	20,630		760	2,83	1,240
54	45	19,430	20,900		762	23,7	1,470
53	45	19,500	20,990		760	25,0	1,490

Reihe III.

49	30	19,280	20,920		1000	2,45	1,540
50	30	19,035	19,685		395	5,0	0,650
51	30	20,560	20,745		100	16,8	0,185
52	30	20,800	20,930		66	19,2	0,130

§ 5. An den Grössen ΔT ist eine Reihe von Correctionen anzubringen, da die Versuchsbedingungen den theoretischen nicht ganz entsprechen. Diese letzteren fordern, dass von dem Momente an, in welchem das Gas in den Pfropfen gelangt, kein Wärmeaustausch zwischen dem Gase und der Umgebung stattfinde, und ferner dass das Thermometer, welches die Temperatur des Gases angeben soll, nicht unter dem Einflusse fremder Wärmequellen sich befinde.

Besondere Controlversuche zeigten, dass diese Forderungen nicht exact erfüllt waren; dieselben gaben aber gleichzeitig die Mittel an die Hand, geeignete Correctionen anzubringen.

Diese Controlversuche wurden so ausgeführt, wie die eigentlichen Messungsreihen, nur wurde der Pfropfen fortgelassen. Es musste also, falls die Isolation des Thermometers T_g eine

vollkommene wäre, die von ihm angegebene Temperatur stets dieselbe sein, wie die des Thermometers T_b, unabhängig 1) von der Temperatur der Fassung (T_a), 2) von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Aus den 13 Versuchen, die unter diesen Bedingungen ausgeführt worden sind, lässt sich schliessen, dass der Einfluss beider Umstände auf das Thermometer T_g nicht verschwindet, und zwar ist:

1) die Differenz zwischen der scheinbaren (T_g) und wirklichen Temperatur (T_b) des Gases, solange sie auf kleine Werthe beschränkt bleibt, proportional der Differenz der Temperaturen $T_b - T_a$, also auch proportional der Differenz $T_a - T_g$ bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

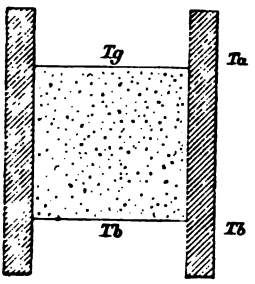
2) Diese Differenz wird mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit kleiner, jedoch um so weniger, je grösser die Strömungsgeschwindigkeit ist. Folgende empirische Formel gibt die Versuche mit genügender Genauigkeit wieder:

$$T_g - T_b = 5 \frac{T_a - T_g}{n + 5},$$

wo n in Litern pro Minute ausgedrückt ist. Daraus ergibt sich noch ein wichtiges Resultat, und zwar, dass das Gas genau die Temperatur des Bades annimmt. Dies folgt sowohl aus den Versuchen, in welchen die Differenz der beiden Bäder verschwindend klein war, als auch indirect aus denjenigen, in welchen sie ziemlich bedeutende Werthe erreichte, da bei gleichen, aber entgegengesetzten Differenzen zwischen T_a und T_b gleichfalls gleiche und entgegengesetzte Unterschiede zwischen T_b und T_g oder T_a und T_g beobachtet wurden. Ausser der Correction $5(T_a - T_g)/(n+5)$ müssen die Werthe von $\Delta T/\Delta p$ auf eine gemeinsame mittlere Temperatur, für welche 20° C. gewählt wurde, zurückgeführt werden. Dies wird nach Thomson ausgeführt, welcher zwischen 0° und 100° gearbeitet hat. Wenn man bedenkt, dass die Correction höchstens 0,013° C. beträgt, gewöhnlich aber viel weniger, wird man wohl gegen dieses Verfahren keine Bedenken haben. Endlich werden diese Wärmetönungen auf eine constante Druckdifferenz von einer Atmosphäre zurückgeführt, d. h. durch $760/\Delta p$ multiplicirt. — Die auf diese Weise erhaltenen

Grössen von $\Delta T/\Delta p$ finden sich in der Tab. II; graphisch sind sie in der Fig. 9 aufgetragen.

Die zweite oben erwähnte Bedingung (die Adiabacität des Processes) kann direct nicht geprüft werden; dass sie jedoch nahezu erfüllt ist, kann man sich aus der Zusammenstellung von Versuchen überzeugen, welche bei demselben Drucke, derselben Druckdifferenz und verschiedenen $T_g - T_a$ ausgeführt wurden. Von dieser Differenz muss der begangene Fehler abhängig sein. In der That bei $T_a - T_g = 0$ ist das Gefälle der Temperatur auf dem Elemente der Länge der Fassung ebenso gross, wie das Temperaturgefälle auf einem Elemente der Länge des Pfropfens. Infolge dessen begegnet das Gas auf seinem Wege durch den Pfropfen nur Körpern von derselben Temperatur, und demnach nimmt es weder Wärme an, noch gibt es welche ab. Unterscheidet sich hingegen T_a von T_g um eine merkliche Grösse, so kommt ein Wärmeaustausch ins Spiel, und er wird desto grösser sein, je mehr die Differenz $T_a - T_g$ beträgt. Wenn man nun Versuche zusammenstellt, in welchen $T_a - T_g$ ungewöhnlich grosse Werthe (Nr. 11, 26, 25) oder ungewöhnlich kleine (Nr. 5, 6, 28, 30) erreicht hatte, so lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der Grösse der Abkühlung (im Vergleiche mit der mittleren Abkühlung, welche dem gegebenen Drucke entspricht) und dem Werthe der entsprechenden Differenz $T_a - T_g$ bemerken. — Dieses ist auch a priori wahrscheinlich. In der That hat das Gas eine wenig von der Fassung verschiedene Temperatur und ist von ihr durch einen dicken Kautschukring getrennt; die Strömungsgeschwindigkeit ist bedeutend, und die Richtung des Stromes der Wand parallel.



In der zweiten Reihe wurde direct mittelst Wasser die Temperatur der Fassung gleich der Temperatur des Thermometers T_g erhalten. Infolge dessen verschwinden die Correctionen von selbst. Dies wurde durch Zugiessen kleiner Mengen Wasser erzielt, das nur sehr wenig kälter oder

wärmer als T_a war. Auf beständiges Mischen des kleinen Bades war besonderes Gewicht gelegt. Auch aus der Zusammenstellung der Resultate der zweiten Reihe mit denjenigen der ersten ersieht man sofort, dass der Process praktisch adiabatisch vor sich ging; der begangene Fehler war nämlich in der zweiten Reihe wegen der Gleichheit von T_a und T_g jedenfalls fast gänzlich vermieden, und doch stimmen die Resultate der beiden Reihen nicht schlechter überein, als Beobachtungen einer und derselben Reihe.

In der dritten Reihe war Δp veränderlich. Der Zweck dieser Versuche war, kleine Differenzen ΔT zu erhalten. Wenn eine Fehlerquelle übersehen geblieben wäre, so würde sie das Resultat in dieser Reihe weit mehr beeinflussen. Das Resultat ist ein befriedigendes.

Schliesslich ist noch eine mögliche Fehlerquelle zu erwähnen.

In der ersten Periode des Versuches, in welcher der Druck von einer Atmosphäre bis auf p_0 wächst, wird Wärme erzeugt, und zwar bei grossen p_0 beträchtliche Wärmequantitäten. Da der Pfropfen aus schlechten Wärmeleitern besteht und dazu möglichst gut von der Fassung isolirt ist, so könnte es leicht geschehen, dass eine anfängliche Erwärmung des Pfropfens und der Thermometer nicht ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Um sich zu überzeugen, ob dies der Fall war, wurden einige Versuche in der zweiten Reihe so ausgeführt, dass die Compression eine Stunde vor dem Versuche erfolgte, und auf diese Weise die Erwärmung beim Anfang des Versuchs gänzlich ausgeglichen war. Es ergab sich, dass dieser Umstand keinen Einfluss hat. Als Beispiel geben wir hier den vollen Gang der drei Thermometer während einiger Experimente in graphischer Form wieder. Die Linien mit dem Index (28) (Fig. 10) können als Typus der ersten Reihe betrachtet werden, die mit (34) als Typus der zweiten Reihe ohne Vorcompression, die mit (41) mit Vorcompression.

Endlich muss hervorgehoben werden, dass in manchen Versuchen die Gleichgewichtslage des Thermometers T_g im Steigen, in anderen im Sinken erreicht wurde. Mehrfache

Analysen des Gases, welches zu den Versuchen verwendet wurde, zeigten, dass es durch KOH unabsorbirbare Theile in so kleinem Maasse enthält, wie es kaum erwartet werden konnte. Als obere Grenze kann man wohl 0,07 Proc. angeben. Der Wassergehalt hat sich im Mittel auf 0,2 Proc. herausgestellt.

Die auf die oben erläuterte Weise corrigirten Werthe von $\Delta T/\Delta p$ sind in Tab. II mit den zugehörigen mittleren Drucken $p = (2p_0 + \Delta p)/2$ zusammengestellt und in Fig. 9 als Ordinaten aufgetragen, während die Abscissen den mittleren Drucken proportional sind.

Tabelle II.

Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
4	1,52	1,20	14	6,65	1,26	19	15,4	1,35
5	1,53	1,28	9	7,00	1,26	30	15,9	1,37
44	1,55	1,23	11	7,77	1,25	38	16,0	1,35
2	1,65	1,24	12	7,89	1,28	39	16,0	1,35
1	1,68	1,21	22	8,20	1,26	40	16,2	1,36
3	1,86	1,25	33	8,20	1,28	41	16,5	1,38
45	2,20	1,24	34	8,50	1,26	17	16,6	1,36
46	2,25	1,23	10	8,53	1,27	20	17,3	1,39
47	2,30	1,25	15	8,95	1,27	25	17,4	1,39
48	2,30	1,24	37	9,30	1,28	42	17,5	1,37
6	2,54	1,26	24	9,72	1,28	23	17,6	1,41
7	4,62	,26	21	11,0	,31	43	18,5	1,39
8	4,77	1,25	31	12,1	,31	36	18,6	1,42
28	4,95	,24	32	12,1	1,31	54	23,2	1,47
26	5,44	,25	16	12,9	1,32	53	24,5	1,49
13	5,55	1,27	18	13,6	1,31			
29	6,47	,27	27	13,8	1,33			

Aus den mitgetheilten Zahlen ist der nächste Schluss der, dass die Abkühlung, die die Kohlensäure erleidet, in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess bei einer gegebenen Druckdifferenz von dem absoluten Werthe des mittleren Druckes nicht unabhängig ist, sondern mit wachsendem Drucke zunimmt. Dieser Zuwachs kann in erster Annäherung dem Drucke proportional gesetzt werden, sodass die Gleichung entsteht:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = 1{,}18 + 0{,}0126\, p, \tag{1}$$

wo ΔT in Graden Celsius, $(p = 2p_0 + \Delta p)/2$ in Atmosphären ausgedrückt sind.

Bei dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess nimmt das Gas weder Wärme auf, noch gibt es welche ab. Da also die Summe der Aenderungen der inneren Energie und der geleisteten äusseren Arbeit gleich Null sein muss, so gestaltet sich die Gleichung des Processes nach einer bekannten thermodynamischen Formel[1]) folgendermassen:

$$0 = c_v dt + \left(t\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p\right) dv + d(pv). \tag{2}$$

Nun können alle denkbaren Zustandsgleichungen in der Form gegeben werden:

$$p = \frac{Rt}{v - b} - f(v,t). \tag{3}$$

Wenn man diese Formel mit derjenigen zusammenstellt, welche die Anwendung des Satzes vom Virial in unserem Fall liefert[2]), so ersieht man leicht, dass die Grösse der Function $f(v,t)$ den Werth des Druckes f (per Flächeneinheit) angibt, der von der Molecularwirkung herrührt. Die übrigen Bezeichnungen sind die allgemein gebräuchlichen. Aus (3) wird erhalten:

$$t\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p = f(v,t) - t\left(\frac{df}{dt}\right)_v,$$

wodurch (2) in:

$$0 = c_v dt + \left(f - t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) dv + d(pv) \tag{4}$$

übergeht.

Hätte man diese Gleichung in den Grenzen T_g und T_b, v_0 und v_1 integrirt, so könnte man einen Mittelwerth des Ausdruckes $f - t(df/dt)_v$ ausrechnen, der sich auf das mittlere Volumen und die mittlere Temperatur beziehen würde, wozu die Beobachtungen von Regnault, Amagat oder Andrews über das Verhalten der Kohlensäure dem Boyle'schen Gesetze gegenüber herangezogen werden müssten. Bequemer und auch genauer ist es, anstatt einzelne Versuchsdaten zu

1) Vgl. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 234.
2) Vgl. Van der Waals, Continuität u. s. w. p. 13. 56.

Hülfe zu nehmen, eine Interpolationsformel, die die Compressibilität der Kohlensäure gut wiedergibt, in die Formel einzuführen. In den engen Grenzen der Temperatur, um die es sich hierbei handelt, ist die van der Waals'sche Gleichung völlig ausreichend. Um Missverständnissen vorzubeugen, soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass dabei von dieser Gleichung nur als einer reinen Interpolationsformel Gebrauch gemacht wird, indem sie dazu dient, eine leichtere und schärfere Berechnung zu ermöglichen; über die Natur der Function f wird damit keineswegs eine Hypothese gemacht.

Schreibt man die Gleichung (4):

$$(5) \qquad f - t\left(\frac{df}{dt}\right)_v = -\left(c_v \frac{dt}{dp} + v\right)\frac{dp}{dv} - p,$$

so ist nur der Differentialquotient dp/dv aus der van der Waals'schen Formel $p = Rt/(v-b) - a/v^2$ zu entnehmen.

Eine Differentiation gibt:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{R}{v-b}\cdot\frac{dt}{dv} - \frac{Rt}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

wo anstatt $dt/dv \ldots dt/dp \,.\, dp/dv$ geschrieben werden darf und daher:

$$(6) \qquad \frac{dp}{dv} = -\frac{\dfrac{Rt}{(v-b)^2} + \dfrac{2a}{v^3}}{1 - \dfrac{R}{v-b}\dfrac{dt}{dp}}.$$

Indem man diesen Ausdruck in die Formel (5) einsetzt und einige Reductionen vornimmt, erhält man die Formel:

$$(7) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \left(f - t\left(\dfrac{df}{dt}\right)_v\right) v^2 \\ = \dfrac{\dfrac{dt}{dp}\left\{(c_v + R)\left(Rt\left(\dfrac{v}{v-b}\right)^2 - \dfrac{2a}{v}\right) + R\dfrac{a}{v}\dfrac{v-2b}{v-b}\right\} + a - Rtb\left(\dfrac{v}{v-b}\right)^2}{1 - R\dfrac{1}{v-b}\dfrac{dt}{dp}}, \end{array} \right.$$

welche wir in einer gleich zu besprechenden Weise benutzen wollen, um die linke Seite zu berechnen. Es sei nur inzwischen bemerkt, dass die Formel sich bei der Anwendung des Boyle'schen anstatt des van der Waals'schen Gesetzes auf:

$$\left(f - t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2 = \frac{\frac{dt}{dp}(c_v + R) Rt}{1 - \frac{R}{v-b}\frac{dt}{dp}}$$

reducirt. Diese Formel liefert Werthe, welche um 25 % (bei kleinen Drucken) bis 45 % (bei grossen Drucken) vermindert werden müssen, um mit denjenigen zu stimmen, zu welchen die Gleichung (7) führt, also quantitativ ändert sie, wie zu erwarten war, die Resultate. Nichtsdestoweniger ist daraus zu ersehen, dass in der Zuhülfenahme der van der Waals'schen Formel keineswegs eine „petitio principii" lag.

Wenn man auf Grund der beschriebenen Versuche dt/dp als Function von v darstellen und in die Gleichung (7) einsetzen würde, so wäre man zu einem Ausdrucke für die Grösse $f - t(df/dt)_v$ gelangt, der nur v und Constante enthielte. Indessen wäre dieser Ausdruck eine sehr complicirte empirische Formel, die zwar der Grösse nach den Werth von $f - t(df/dt)_v$ richtig angeben würde, jedoch über die thatsächliche Form der Function f nichts aussagen würde. Deshalb wollen wir die Grösse $f - t(df/dt)_v$ für jeden experimentell gefundenen Werth von dp/dt einzeln ausrechnen und erst dann die erhaltenen Zahlen miteinander vergleichen.

Von den in der Formel (7) vorkommenden Constanten sind die Grössen R, a und b die van der Waals'schen Constanten:

$$R = 0{,}003\,686; \quad a = 0{,}00874; \quad b = 0{,}0023.$$

Der Werth von v wird aus der Gleichung $p + a/v^2 = RT/(v-b)$ für jedesmalige $p = \bar{p}$ ausgerechnet und die Temperatur gleich 293 gesetzt. Die specifische Wärme c_v, welche eigentlich nur bei atmosphärischem Drucke experimentell bestimmt ist, wird als unabhängig vom Drucke angenommen, was sicherlich nur angenähert gilt. Jedoch würde die eventuelle Correction, welche aus diesem Grunde anzubringen wäre, wahrscheinlich ohne wichtigen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung bleiben, da nach den Regnault'schen Beobachtungen[1]) sogar die specifische Wärme bei constantem Drucke c_p, welche von

1) Regnault, Rel. des exp. 2. p. 224—226.

dem Drucke in stärkerer Weise als c_v abhängen muss, in den Grenzen von 1—37 Atmosphären sich als constant erweist. Was Zahlenwerthe betrifft, so wurde das Verhältniss der specifischen Wärmen für Kohlensäure in sorgfältiger Weise von Röntgen[1]), Wüllner[2]), P. A. Müller[3]) bestimmt. Aus einer Angabe von Kundt[4]) lässt sich dasselbe ebenfalls berechnen. Die Resultate waren: 1,3052 (R.); 1,311 bei 0° (W.); 1,282 bei 100° (W.); 1,265 (M.); 1,3027 (K.). Müller's Werth ausgenommen ist das Uebereinstimmen vortrefflich zu nennen. Dennoch können diese Werthe nicht ganz richtig sein. In den Berechnungsformeln, die in diesen Untersuchungen gedient haben, wird nämlich durchgehend der Differentialquotient $(dp/dv)_t$, welcher in allen ähnlichen Untersuchungen in Betracht kommt, aus dem ideellen Gesetze $pv = Rt$ berechnet, und dies führt in dem Falle der Kohlensäure und anderer Gasarten, wie NH_3, SO_2 u. s. w. zu beträchtlichen Fehlern. Dem wirklichen Sachverhalt kommt man jedenfalls näher, wenn man eine empirische Formel zur Berechnung von $(dp/dv)_t$ benutzt. Eine solche Rechnung habe ich durchgeführt und gefunden, dass die betreffende Correction für CO_2 1,7% ausmacht, während Wüllner z. B., ohne diese Correction anzubringen, den Werth von c_p/c_v genau auf 0,001% angibt. Für c_p/c_v bei 20° habe ich deshalb den Werth 1,3224 angenommen; für c_p folgt aus den Beobachtungen von E. Wiedemann und dessen Formel für die Abhängigkeit zwischen c_p und t der Werth 1,2003 für 20° C. Daraus ergibt sich $c_v = 0{,}1515$ Calorien. Als Einheit der Masse ist die Masse eines Cubikmeters CO_2 bei 0° und 760 mm gewählt; der Druck ist in Atmosphären ausgedrückt. Daher wird $c_v = 0{,}1515 \,.\, 1{,}293 \,.\, 1{,}5197 \,.\, 424 \,/\, 10332{,}6 = 0{,}0124$ mechanische Einheiten.

Mittelst dieser Werthe der Constanten ist nach Formel (7) die Grösse $\left(f - t(df/dt)_v\right)v^2$ für jeden einzelnen Versuch ausgerechnet und in die Tabelle III. gebracht.

1) Röntgen, Pogg. Ann. **148.** p. 606. 1873.
2) Wüllner, Wied. Ann. **4.** p. 321. 1878.
3) P. A. Müller, Wied. Ann. **18.** p. 94. 1883.
4) Kundt, Pogg. Ann. **135.** p. 337. 1868.

Tabelle III.

$\bar{p}$	$\left(f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right)v^2$	$\bar{p}$	$\left(f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right)v^2$	$\bar{p}$	$\left(f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right)v^2$	$\bar{p}$	$\left(f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v\right)v^2$
1,52	0,0141	4,95	0,0144	9,30	0,0146	16,5	0,0152
1,53	0,0147	5,44	0,0146	9,72	0,0145	16,6	0,0149
1,55	0,0147	5,55	0,0149	11,0	0,0148	17,3	0,0151
1,65	0,0148	6,47	0,0148	12,1	0,0148	17,4	0,0152
1,68	0,0143	6,65	0,0146	12,1	0,0147	17,5	0,0149
1,86	0,0150	7,00	0,0145	12,9	0,0147	17,6	0,0155
2,20	0,0148	7,77	0,0143	13,6	0,0145	18,5	0,0151
2,25	0,0146	7,89	0,0147	13,8	0,0148	18,6	0,0155
2,30	0,0149	8,20	0,0144	15.4	0,0149	23,2	0,0156
2,30	0,0148	8,20	0,0147	15,9	0,0151	24,5	0,0158
2,54	0,0151	8,50	0,0143	16,0	0,0149		
4,62	0,0148	8,53	0,0145	16,0	0,0149		
4,77	0,0146	8,95	0,0144	16,2	0,0151		

§ 3. Beachtet man, dass in den Werthen von v Variationen vorliegen, die die Grösse v^2 in dem Verhältnisse von 1—700 ändern, so wird man die Werthe von $(f-t(df/dt)_v)v^2$ als constant annehmen dürfen; sollte z. B. $(f-t(df/dt)_v)$ nicht dem Quadrate, sondern der ersten oder dritten Potenz von v umgekehrt proportional ausfallen, so müsste die Abkühlung bei den höchsten Drucken 20 mal grösser, resp. kleiner als in der Wirklichkeit gewesen sein. Ein schwaches Ansteigen des Productes mit dem Drucke bei den grössten Drucken lässt sich zwar nicht leugnen, jedoch ist dieses Wachsen einerseits zu gering, andererseits sind die experimentellen Schwierigkeiten zu gross und die Art der Berechnung nicht streng genug, als dass ein allzugrosses Gewicht darauf gelegt werden könnte. Sieht man davon ab, so kann man den Ausdruck $f-t(df/dt)_v$ als umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens ansehen, d. h. schreiben:

$$f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v=\frac{c}{v^2},$$

oder da vor der Hand c als von der Temperatur abhängig anzusehen ist:

$$f-t\left(\frac{df}{dt}\right)_v=\frac{\psi(t)}{v^2}.$$

Die Integration dieser Gleichung gibt:

(I) $$f=-\frac{1}{v^2}t\int\frac{\psi(t)}{t^2}dt, \quad \text{oder:} \quad f=\frac{F(t)}{v^2}+t\varphi(v).$$

Die Form der Function f, welche van der Waals, Clausius[1]) und andere[2]) gewählt haben, genügen der Gl. (I) (die von Clausius, wenn die kleine Grösse β in dem Ausdrucke $f = \alpha/(t(v+\beta)^2)$ gleich Null gesetzt wird). In beiden Fällen ist $\varphi(v)$ gleich Null zu setzen.

Jedenfalls scheint die umgekehrte Proportionalität zu dem Quadrate des Volumens allein am nächsten der Wahrheit zu kommen.

In Betreff der Function $F(t)$, welche bei Clausius $1/t$ ist und bei van der Waals 1, können diese Versuche zwischen den Formeln der beiden Forscher nicht entscheiden, da die Temperatur möglicherweise aus der Function $F(t)$ herausfallen könnte; alsdann wäre $df/dt = 0$, und man wäre auf das van der Waals'sche Gesetz zurückgeführt. Um die Function $F(t)$ zu bestimmen, müsste man die beschriebenen Versuche bei mehreren Temperaturen wiederholen. Dies lag freilich im Plane meiner Untersuchung; wollte man jedoch die Thomson'sche Abkühlung in analoger Weise, wie bei Zimmertemperatur, auch bei höheren messen, so würde man auf so grosse experimentelle Schwierigkeiten stossen, dass irgendwie sichere Resultate nicht zu erhalten wären.

Was endlich die Zahlenwerthe betrifft, so müsste der Proportionalitätsfactor a um etwa 66 Proc. grösser angenommen werden, als von dem holländischen Physiker geschehen. Aus der Clausius'schen Formel ergibt sich der Werth von $c = v^2(f - t(df/dt))$ für 20° etwa 0,014, also ziemlich nahe dem experimentell gefundenen.

Wenn nun die verallgemeinerte van der Waals'sche Formel $f = F(t)/v^2$ sich durch das Experiment bewährt, so entsteht die Frage, wie müssen die molecularen Kräfte beschaffen sein, damit der moleculare Druck umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens sich ändere.

Bei van der Waals' Ableitung des Gesetzes wird angenommen, dass man bei der Berechnung der Anziehung, die ein Gas auf seine Oberflächenschicht ausübt, nur die

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 348. 1880.

2) Vgl. Roth, Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

allernächsten Gasschichten in Betracht zu ziehen braucht; alsdann fällt die Frage nach der Abhängigkeit der Molecularkräfte von der Entfernung ganz aus der Ueberlegung weg, und wird der Moleculardruck dem Quadrate der Dichte der wirkenden Gasschichten proportional gefunden. Nun ist aber eine völlig andere Auffassung möglich, und zwar könnte die moleculare Anziehung von der Entfernung in endlichem Maasse abhängig sein. Auf eine jede Gasschicht würden dann alle anderen nicht im gleichem, jedoch im vergleichbarem Maasse wirken, und die Form der Function $f = F(t)/v^2$ wäre direct durch die Form der Function bestimmt, welche die Abhängigkeit der Anziehung der Molecüle von ihrer Entfernung regelt.

Von den Begründern der Theorie wurde vorläufig das Verhalten der Molecüle demjenigen vollkommen elastischer Kugeln gleich gesetzt. Sie betrachteten jedoch diese Ansicht als eine erste Annäherung, die am einfachsten, jedoch nicht am wahrscheinlichsten ist. „Die wirkliche gegenseitige Einwirkung der Molecüle", sagt Clausius[1]), „ist wahrscheinlich von dem Verhalten harter elastischer Kugeln sehr verschieden." So wie man die Molecüle als complicirte, aus besonderen Atomen zusammengesetzte Systeme auffasst, und Erscheinungen bekannt sind, in den Molecularkräfte zu Tage treten, dürfte man die Hypothese elastischer Kugeln fallen lassen, insofern man darin eine physikalische Vorstellung und nicht ein analytisches Hülfsmittel darin erblickt. Eine zweite Hypothese, nach welcher die Molecüle sich im umgekehrten Verhältnisse der fünften Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung abstossen sollen, hat bekanntlich Maxwell eine Zeit lang für richtig gehalten. Indessen hat der berühmte englische Forscher diese Voraussetzung kaum als die eines Naturgesetzes selbst angesehen, vielmehr nur als eine Fiction, die auf mathematisch interessante Betrachtungen führt.

Ein Ausbau der kinetischen Theorie „auf anziehende Kräfte allein" wurde vor kurzem von Boltzmann[2]) angebahnt,

1) Clausius, Wied. Ann. **10.** p. 92. 1880.
2) Boltzmann, Wied. Ann. **24.** p. 421. 1885.

wenigstens wurde daselbst auf die Möglichkeit einer solchen Lösung des Problems hingewiesen. Von derartigen Hypothesen darf man weiteren Fortschritt erwarten, jedenfalls wird man von ihnen mit Recht verlangen können, dass sie von dem van der Waals'schen Gesetze $(F(t)/v^2)$ Rechenschaft geben.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

X. *Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Rob. v. Helmholtz*[1]*: „die Aenderungen des Gefrierpunktes etc.“; von Franz Koláček.*

Hr. R. v. Helmholtz behandelt im Märzhefte dieses Jahres die Frage nach dem Zusammenhange der Dampfspannungen über Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, ein Problem, das ich vollständig allgemein im Octoberhefte 1886 dieser Annalen gelöst habe. Die von Hrn. R. v. Helmholtz gegebene Formel ist blos das erste Glied der Reihe, in welche man meine allgemein giltige Formel nach Einsetzen der Wasserconstanten entwickeln kann. Es ist nämlich[2]):

$$\log\frac{p_t}{p_w} = 4{,}503\log\frac{273-t}{t} + 1{,}869\,\frac{t}{273}$$
$$= -t.0{,}00965\,(1 + t.0{,}000531\ldots),$$

während Hr. R. v. Helmholtz findet:

$$\log\frac{p_t}{p_w} = -t.0{,}0096.$$

Auf einzelne Bemerkungen des Hrn. R. v. Helmholtz über meine[3]) vor fünf Jahren veröffentlichte Theorie des Gefrierpunktes von Salzlösungen hätte ich Folgendes zu erwidern.

Das Gesetz der Gleichheit der Dampfspannungen über

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30.** p. 401. 1887.
2) Koláček, Wied. Ann. **29.** p. 349. 1886.
3) Koláček, Wied. Ann. **15.** p. 38. 1882.

Eis (p_e) und Salzlösung (p) bei der Gefriertemperatur habe ich nicht vermuthungsweise ausgesprochen, wie Hr. R. v. Helmholtz meint, sondern als Schluss hingestellt. Meine diesbezügliche Aeusserung lautet nämlich: „Die stabile Coëxistenz von festem Eis und der Salzlösung bei der Erstarrungstemperatur führt zu dem Schlusse, dass der Gefrierpunkt einer Salzlösung derjenige Punkt ist, wo Eis und Lösung dieselbe Dampfspannkraft besitzen.“ Die damals weggelassenen, indess auf der Hand liegenden Zwischenglieder des Schlusses können doch offenbar nichts anderes besagen, als, dass bei Verschiedenheit beider Dampfspannungen entweder die Menge des Eises zunehmen und der Wassergehalt der Lösung abnehmen müsste, oder umgekehrt. Stets würde dies eine Verletzung der Prämisse bedeuten, dass stabile Coëxistenz von Eis und Lösung, also Gefrierpunkte überhaupt möglich sind. Die Prämisse selbst ist eine namentlich durch Rüdorff's Arbeiten feststehende Thatsache. Hr. R. v. Helmholtz bemerkt ferner, ich hätte mir den mathematischen Ausdruck des Gesetzes dadurch erschwert, dass ich die Spannung des überkühlten Wassers nicht in Betracht zog.

Dies hat darin seinen Grund, dass in der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition nichts vorliegt, was darauf hinweisen würde, davon abgesehen, dass man erst gegenwärtig mit Sicherheit von der verschiedenen Dampfspannung des Eises und Wassers sprechen kann, während man dies vor fünf Jahren nicht thun konnte. Um dem unter dem Gefrierpunkte des reinen Wassers unsicheren, jedoch in der Wüllner'schen Formel bei höheren Temperaturen vorkommenden p_w auszuweichen, beschloss ich, die Dampfcurve der Salzlösungen theoretisch zu verlängern, und habe dies soweit durchgeführt, dass man für jede Concentration die Lage des Gefrierpunktes angeben kann, wenn Daten über specifische Wärmen des Dampfes, resp. der Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit von Concentration und Temperatur, sowie eine empirische Formel für die Eisdampfcurve vorliegen. Weil mir die zugehörigen empirischen Daten nicht zur Hand waren, und dieselben, wie ich gegenwärtig sagen darf, in wünschens-

werther Vollständigkeit überhaupt noch nicht vorliegen, so specialisirte ich die Formel für den Fall kleiner, theoretisch gesprochen unendlich kleiner Concentrationen, und erst hier benutzte ich Kirchhoff's bekannte Relation zur Darstellung der Eisdampfcurve.

Hr. R. v. Helmholtz verlängert, mitunter ohne Rücksicht darauf, dass die von Hrn. Tammann[1]) gegebenen Werthe $\mu = (p_w - p)/p_w$ deutlich ausgesprochene Maxima und Minima zeigen, die μ-Curve nach einem nicht allgemein richtigen Verfahren und kommt infolgedessen zu grossen, selbst 69% betragenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Da hierbei Verdünnungswärmen ins Spiel kommen, so mögen dieselben auch in die früher von mir abgeleiteten Formeln eingeführt werden.

Es mögen T, T_1 zwei beliebige Temperaturen, λ, λ_1, l, l_1 zugehörige, auf die Gewichtseinheit des Dampfes bezogene Verdampfungswärmen der Salzlösung und des reinen Wassers bedeuten.

Es sei ferner:

$$c = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^{T} c\, dT$$

die mittlere specifische Wärme der Salzlösung, C jene des Dampfes bei constantem Volum in gleichem Sinne, c_0 die des Wassers, s die Salz-, w die Wassermenge; dann ergibt der von mir gegebene Kreisprocess[2]):

$$\lambda = \lambda_1 + (T_1 - T)\left[\frac{\partial}{\partial w}(cs + cw) - C\right].$$

Setzt man: $\quad s = 0, \quad \frac{dc}{\partial w} = 0, \quad c = c_0,$ so folgt:

$$l = l_1 + (T_1 - T)[c_0 - C]$$

und durch Elimination des C:

$$\lambda - l = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T)\left[\frac{d}{dw}(cs + cw) - c_0\right].$$

Der Dampf befolge bei der Temperatur T das Mariotte'sche Gesetz, sodass $pv = p_w v_w = RT$, wo pv, $p_w v_w$ Druck

1) Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 523. 1885.

2) Koláček, Wied. Ann. **15.** p. 40. 1882.

und specifisches Volumen des über der Lösung, resp. Wassers vorhandenen Dampfes bedeuten.

Die Clapeyron'sche Relation gibt:

$$\lambda = A T v \frac{dp}{dT}; \qquad l = A v_w \frac{\partial p_w}{\partial T} T \text{ und damit:}$$

$$RAT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T\left[\frac{d}{dw}(cs + cw) - c_0\right];$$

$\lambda_1 - l_1$ können wir ebenfalls durch die Dampfcurve ausdrücken, wollen es aber, sowie auch den zweiten Summanden, auf Lösungs-, resp. Verdünnungswärmen zurückführen.

$(\lambda_1 - l_1)\,dw$ bedeutet die Wärmemenge, die gewonnen wird, wenn die Lösung von s Salz und w Wasser mit dw Wasser verdünnt wird. Wir definiren $(\lambda_1 - l_1)/s = V$ als relative Verdünnungswärme.

Sie hängt mit Lösungswärmen so zusammen:

Es werde s Salz in $(w - dw)$ Wasser mit Wärmeaufwand $sL_1(s, w - dw)$ gelöst und die Lösung unter Wärmegewinn $(\lambda_1 - l_1)\,dw$ mit dw Wasser verdünnt. Andererseits werde s in w Wasser mit Aufwand $sL_1(s, w)$ direct gelöst. Hieraus:

$$sL_1(s, w - dw) - (\lambda_1 - l_1)dw = sL_1(s, w)$$

oder:

$$\frac{\lambda_1 - l_1}{s} = V = -\frac{dL}{\partial w}.$$

Die relativen Verdünnungswärmen sind somit negative Differentialquotienten von Lösungswärmen oder positive Differentialquotienten der Thomsen'schen Verdünnungswärmen, wenn beide auf die Gewichtseinheit des Salzes bezogen sind.

Sind ferner sL, sL_1 Lösungswärmen für s Salz in w Wasser bei T, resp. T_1, so ergibt die von Person gefundene, aus dem ersten Hauptsatz von selbst fliessende Relation die Gleichung:

$$sL + (T_1 - T)c(s + w) = (c_s \,.\, s + c_0 w)(T_1 - T) + L_1 s.$$

Darin ist c_s die specifische Wärme des festen Salzes. Durch Differentiation nach „w" folgt:

$$(T_1 - T)\left[\frac{\partial}{\partial w}(cs + cw) - c_0\right] = s\left(\frac{\partial L_1}{\partial w} - \frac{\partial L}{\partial w}\right).$$

Damit: $RAT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = -s \frac{\partial L_1}{\partial w} + s \frac{dL_1}{\partial w} - s \frac{\partial L}{\partial w}$ oder:

$$(1) \qquad \log \frac{p_w}{p}\Big|_T = \log \frac{p_w}{p}\Big|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_T^{T_1} V \cdot \frac{dT}{T^2}; \qquad V = -\frac{dL}{\partial w}.$$

Insofern die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf wenig überhitzte Dämpfe gestattet ist, darf diese Formel als strenger Ausdruck der Dampfcurve über Salzlösungen angesehen werden. Für sehr kleine s ergibt sich $\log p_w/p$ oder $(p_w - p)/p_w$ von T unabhängig, wie Hr. Wüllner gefunden hat. Ohne genaue Kenntniss des V lässt sich kein einfaches Gesetz aufstellen, und ist die Wüllner'sche Relation noch immer der beste, allerdings nicht genau gültige empirische Ausdruck für die Spannkräfte über Salzlösungen. Aus (1) folgt:

Für $\partial L/\partial w = 0 = V$ hat $\log p_w/p$ Maxima, Minima oder wird stationär. Daselbst ist die relative Verdünnungswärme Null[1]); $\log p_w/p$ wächst, wo die relative Verdünnungswärme negativ ist, nimmt ab, wo sie positiv ist.

Lässt man $T = 273 - t$ die Gefriertemperatur bedeuten, so wird nach der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition p gleich p_e. Somit folgt, wenn man setzt:

$$\log \frac{p_e}{p_w} = 4{,}503 \log \frac{273 - t}{t} + 1{,}869 \frac{t}{273}$$
$$= -t.0{,}009\,65\,(1 + t.0.000\,531\ldots.)$$

das Gefrierpunktsgesetz:

$$(2) \qquad 0{,}009\,65\,t(1 + t.000\,531) = \log \frac{p_w}{p}\Big|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_T^{T_1} \frac{dT}{T^2} V.$$

Die Temperatur T_1 ist arbiträr wählbar. Für $T = T_1$ ergibt sich die sehr einfache Formel:

$$0{,}009\,65\,t(1 + t.0{,}000\,531) = \log \frac{p_w}{p}\Big|_T,$$

bringt aber wenig Nutzen, weil man den Verlauf von $\log p_w/p$ unter Null noch nicht kennt, und deshalb aufs Gerathewohl extrapoliren muss.

Will man aus den Tammann'schen[2]) oder Wüllner'schen

1) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. **103.** p. 200. 1858.
2) Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 523. 1884.

Spannkraftstabellen die Gefrierpunkte genau berechnen, so müssen Daten über relative Verdünnungswärmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur vorliegen. Thomsen hat bei etwa 18° C. Verdünnungswärmen gemessen, die jedoch, weil sie Integrale relativer Verdünnungswärmen sind, für unsere Zwecke nur insofern verwerthet werden können, als sie den Gang der Curve $\log(p_w/p)$ bei niedrigeren Temperaturen angeben. Um ohne Kenntniss der Grösse V den wahrscheinlichsten Werth des Gefrierpunktes aus den Spannkraftstabellen zu gewinnen, muss man sich die Frage vorlegen, bei welcher Temperatur T_1 das Weglassen des Gliedes:

$$\frac{s}{A R} \int_{T}^{T_1} \frac{d T}{T^2} V$$

den kleinsten procentischen Fehler bedingt. Nennt man dieses Glied:

$$y, \quad \log \frac{p_w}{p}_{T_1} = x, \quad t(1 + 0{,}000\,531\,t) \text{ kurz } t,$$

so hat, wenn $t = x + y = x(1 + y/x)$ besteht, $(y/x)^2$ oder $(y/(t-y))^2$ ein Minimum zu sein.

Dies fordert: $\frac{dy}{\partial T_1} = 0$ und $y \frac{\partial^2 y}{\partial T_1^2} < 0$.

Aus $x = t - y$ folgt, dass dort, wo $dy/\partial T_1 = 0$ ist, gleichfalls $dx/\partial T_1 = 0$ ist.

Die zu benutzenden Temperaturen haben also die Eigenschaft, dass in ihnen die Curve $\log p_w/p$ Minima oder Maxima besitzt.

Ist y positiv, d. h. ist der Werth $x = \log p_w/p$ bei höheren Temperaturen kleiner als beim Gefrierpunkte der Salzlösung, so muss, weil $d^2x/\partial T_1^2 = -\partial^2 y/\partial T_1^2$ ist, und $y(\partial^2 y/\partial T_1^2) < 0$ sein soll, $\partial^2 x/\partial T_1^2 < 0$ sein. Es müssen also Maxima benutzt werden, und zwar in Anbetracht der Formel für den procentischen Fehler $(y/(t-y))^2$ die kleinsten Maxima von $\log p_w/p$. Dies tritt bei jenen Salzen ein, die in niedrigen Temperaturen positive Verdünnungswärmen besitzen, so bei Chlorcalcium, Bromnatrium, Kupfersulfat, Zinksulfat, Chlorbarium.

Ist die Verdünnungswärme in niedrigeren Temperaturen negativ, wächst also $\log p_w/p$, wenn man zu höheren Temperaturen aufsteigt, wird also y negativ, so hat man aus ähnlichen Gründen die kleinsten Minima zu wählen.

Die Richtigkeit dieser Berechnung setzt allerdings voraus, dass in diesen Minimis die Curve $\log p_w/p$ nicht unter ihren Werth beim Gefrierpunkte sinkt, und ähnlich, wenn Maxima benutzt werden. Die in dieser Weise berechneten Gefrierpunkte sind somit nur dann als die wahrscheinlichsten zu betrachten, wenn in diesem Falle die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Gefrierpunkten negativ wird und ähnlich im anderen Falle positiv; werden sie positiv, so ist dies ein Beweis dafür, dass die Curve $\log p_w/p$ bei ihrem kleinsten Minimum unter den Werth des Gefrierpunktes gesunken ist. Dann wäre das zweitnächste Minimum zu benutzen. Doch gehe ich darauf nicht weiter ein, nachdem leicht eingewendet werden könnte, dass man in dieser Weise die Minima so lange zu suchen hätte, bis man das richtigste findet, was aber nur bei Kenntniss des richtigen Gefrierpunktes möglich ist. Deshalb stelle ich die Werthe der Gefrierpunkte, wie sie die **kleinsten** Maxima und Minima ergeben haben, nur einfach zusammen. Die Minima und Maxima las ich aus den Spannkraftstabellen so ab, wie sie dort stehen, ohne Kritik zu üben, ob manche von ihnen es nur durch Beobachtungsfehler sein könnten.

Die im Kopfe der Tabelle I vorkommende Grösse μ, von Tammann relative Spannkraftserniedrigung benannt, ist definirt durch $\mu = (p_w - p)/p_w \cdot 1000/s$, wobei s die Gewichtstheile Salz auf $w = 100$ Theile Wasser bedeuten. So folgt:

$$\log \frac{p_w}{p} = \frac{\mu s}{1000}\left(1 + \frac{\mu s}{2000}\right),$$

und die relative Gefrierpunktserniedrigung, auf $s = 10$ bezogen, folgt aus:

$$t = \frac{\mu}{1 + 0{,}000\,531\,t}\left(1 + \frac{\mu s}{2000}\right) \cdot 1{,}045.$$

Tabelle I.

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorff	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
Chlorkalium	4,32	4,61 $s=13{,}82$	4,46 $s=12$	-3% [corrig. 0%]	0%
Jodkalium	1,92	2,14 $s=66{,}61$	2,11 $s=58{,}15$	-2%	30%
Bromkalium	2,84	3,08 $s=35{,}40$	2,90 $s=31{,}1$	-6%	-8%
Kalinitrat	2,50	2,68 $s=12{,}68$	2,42 $s=12$	-9% [corrig. 0%]	-1%
Chroms. Kali ($V<0$?)	1,85	1,97 $s=25{,}35$	1,90 $s=24$	-4%	-21%
Chrom. Kali ($V<0$?)	2,05	2,23 $s=48{,}9$	2,00 $s=50$	$-11{,}5\%$	-35%
Chlornatrium	6,17	6,79 $s=21{,}94$	6,40 $s=20$	-6% corrig. -3%	0%
„	5,81	6,33 $s=14{,}28$	6,10 $s=14{,}78$	$-3{,}7\%$ [corrig. 0%]	$+3\%$
Bromnatrium $V>0$	3,78	4,11 $s=31{,}93$	3,80 $s=26{,}81$	$+8\%$	-4%
„	3,21	3,44 $s=18{,}24$	3,54 $s=12{,}0$	-8%	7%
Schwefels. Natron	2,11	2,24 $s=13{,}31$	2,50 $s=12{,}22$ Coppet	$+10\%$	12%
„ „	2,20	2,34 $s=20{,}22$	2,25 $s=20$	-4%	40%
Salpeters. Natron	3,30	3,61 $s=15{,}20$	3,45 $s=16$	-4% [corrig. $+7\%$]	20%
„ „	3,23	3,58 $s=52{,}47$	3,07 $s=40$	$-14{,}5\%$ [corrig. 0%]	-3%
Chlorammonium	5,78	6,48 $s=28{,}32$	6,50 $s=12$	0	$+9\%$
Schwefels. Ammon.	2,83	2,48 $s=13{,}93$	2,63 $s=30$	$+6\%$	$+4\%$
Rhodankalium	2,91	3,12 $s=20{,}48$	3,25 $s=20$	$+4\%$	—
Chlorstrontium	1,77	1,91 $s=44{,}72$	2,04 $s=44$	$+7\%$	—
$CaCl_2 + 6H_2O$ $V>0$	2,21	2,40 $s=39{,}71$	2,31 $s=45{,}05$	-9%	-40%
$CaCl_2 + 6H_2O$ $V>0$	1,93	2,04 $s=17{,}24$	2,26 $s=17{,}20$	$+11\%$	-69%

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorff	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
$CuSO_4 + 5H_2O$ $V > 0$	0,69	0,732 $s = 51{,}2$	0,78 Coppet $s = 50$	+6,4%	−33%
Schwefels. Kali ($V > 0$?)	1,61	1,70 $s = 11{,}68$	2,06 $s = 8$	+17%	−19%
Jodnatrium	1,93	2,05 $s = 13{,}22$	2,42 (interp.)	+15%	−39%
„	2,54	2,76 $s = 49{,}37$	2,70	− 2%	0%
Chlorbarium $V > 0$	1,97	2,14 $s = 39{,}10$	2,23 $s = 38$	+4%	1%
„	1,73	1,83 $s = 13{,}27$	1,88 $s = 14$	+3%	+49 %

Für einige der Salze, wie Natriumnitrat, Kalinitrat, Chlorkalium und Chlornatrium, hat Hr. Winkelmann[1]) die Lösungswärmen bei 0 und 50° C. als Function der Concentration durch empirische Formeln dargestellt. So gut nun auch diese Formeln die beobachteten Werthe der Lösungswärmen wiedergeben, so ungenau können sie werden, wenn man aus ihnen durch Differentiation die Verdünnungswärmen berechnet. Die mit Hülfe derselben berechneten Werthe $dL/\partial w$ weichen von denen, die man durch Interpolation der direct beobachteten Werthe findet, oftmals um 10 bis 20 Proc. ab. Immerhin habe ich sie benutzen können, da sie ohne dies nur in einem Correctionsgliede vorkommen. Extrapolationen aus $dL/\partial w_{t=50}$ und $dL/\partial w_{t=0}$ habe ich vermieden und das Integral:

$$\int_{T}^{T_1} \frac{dL}{dw}\frac{dT}{T^2}$$ nur für das Intervall 0 ..... 50° C. benutzt.

Dabei setzte ich: $\int_{273}^{273+50} \frac{dL}{\partial w}\frac{dT}{T^2}$ einfach mit $\frac{dL}{\partial w_{(25)}}\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{323}\right)$ gleich.

Damit ergibt sich Tab. II.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **149**. p. 1. 1873.

Tabelle II.

Salz	s	$\frac{dL}{\partial w_{t=0}}$	$\frac{\partial L}{\partial w_{t=30}}$	$\frac{dL}{\partial w_{(25)}}$	Beob. t [Rüd.]	Corr.	Ber. [Kol.]	% Fehler
Natriumnitrat	15,20	0,111[1])	0,046	0,078	3,45	0,413	3,20	+7%
„	52,47	0,128	0,064	0,096	3,07	0,51	3,07	0%
Chlornatrium	14,78	0,089	0,010	0,05	6,10	0,26	6,07	0%
„	21,94	0,111	0,015	0,053	6,40	0,27	6,52	−2%
Kalinitrat	12,68	0,099	0,05	0,052	2,42	0,27	2,41	0%
Chlorkal.	$s = 13,82$	0,047	0,013	0,030	4,46	0,17	4,44	0%

Beim Anblick beider Tabellen wird man das Gefrierpunktsgesetz als mit grosser Wahrscheinlichkeit bestätigt bezeichnen können. Die grössten Differenzen zeigen schwefelsaures Kali, Jodnatrium ($s = 13,2$), chromsaures Kali, schwefelsaures Natron und Chlorcalcium.

Betrachtet man aber die Spannkraftscurven dieser Lösungen, so wird man über den geringen Grad der Uebereinstimmung sich nicht zu wundern brauchen. Ich verweise deswegen nur auf einige derselben.

Jodnatrium (Diff. +18 Proc.) zeigt, wenn man μ als Ordinate und p_w als Abscisse auf Millimeterpapier aufträgt, folgendes Verhalten: Die Curve fällt convex gegen die p_w-Axe, lehnt sich an dieselbe von $p_w = 300$ mm asymptotisch an, wird also nahezu stationär mit $\mu = 2,08$. Dagegen ist nach Thomsen V_{18} negativ, sodass μ bei 18° C. steigt. Es existirt also hinter 18° ein Maximum von μ, und man kann gar nicht vermuthen, wie die Curve gegen den Gefrierpunkt zu läuft. Um so weniger ist es erlaubt, von den stationären Werthen des $\mu = 2,08$ die Curve über den Kopf des Maximums hinaus zu verlängern.

Am nächsten liegt es, eine Symmetrie der Curve um den Kopf des Maximums anzunehmen; dann dürfte die Curve bei der Gefriertemperatur auf $\mu = 2,08$ zurückkommen. In dieser Weise ergibt sich:

$t = 2,23$ ber., $t = 2;48$ (Rüdd.), $t = 3,44$ (R. v. H.).

1) Der durch directe Interpolation gefundene Werth ist um 16 Proc. kleiner. Hiermit wäre $dL\ \partial w_{25}$ 0,05 statt 0,078, und die Correctur 0,26, das berechnete $t = 3,19$. Aehnlich für Natriumnitrat $s = 52,47$. Umgekehrt bei Kaliumnitrat. Alle oberen Werthe sind indess nach der empirischen Formel Winkelmann's berechnet und nicht interpolirt.

Chlorcalcium; $V_{18}>0$. Die Curve fällt bei $t=18^0$ C., während sie innerhalb des von Tammann gemessenen Gebietes bis zu einem Maximum ansteigt; von da ab wird sie convex gegen die p_w-Axe verlaufen, nahezu stationär mit $\mu=1{,}92$, ($s=17{,}24$) und $\mu=2{,}21$ ($s=39{,}71$). Es folgt hieraus, dass in ziemlich ausgedehnten Gebieten positive und negative Verdünnungswärmen vorkommen, wodurch sich der Werth des $\int_T^{T_1} V.(dT/T^2)$ bedeutend reducirt. Verlegt man T_1 in jene Temperaturen, wo die μ stationär werden, so muss man aus dem Umstande, dass die Curve gegen den Gefrierpunkt zu steigt, nur schliessen, dass μ beim Gefrierpunkte grösser ist als 1,92, resp. 2,21. Hieraus findet man:

$s = 17{,}24$, $t > 2{,}04$, 2,26 (Rüd.), 3,83 (R. v. H.),
$s = 39{,}71$, $t > 2{,}32$, 2,39 (Rüd.), 3,22 (R. v. H.).

Brünn, den 24. März 1887.

XI. *Bemerkungen zu der Mittheilung von F. Neesen „Akustische Beobachtungen“[1]; von V. Dvořák.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 11—13.)

I. „Ueber die Ursache der Rippenbildung bei den Staubfiguren von Kundt.“ Neesen verkürzt den erregenden Glasstab in der Kundt'schen Röhre immer mehr und findet, dass der Rippenabstand mit der Wellenlänge nicht proportional abnimmt, was als Beweis gegen die Bourget'sche Theorie der Rippenbildung dienen soll. Diese Schlussfolgerung beruht auf der Voraussetzung, dass lange und kurze Stäbe gleich grosse Schwingungsamplituden besitzen, während doch lange Stäbe grössere Excursionen machen, selbst wenn die tönenden Stäbe immer in derselben Weise gestrichen werden, ebenso wie tiefe Stimmgabeln im allgemeinen grössere Excursionen machen wie hohe. Es werden daher längere

1) F. Neesen, Wied. Ann. 30. p. 432. 1887.

Stäbe schon der grösseren Amplitude wegen breitere Rippenabstände geben.[1])

II. „Ueber eine eigenthümliche Strömungserscheinung bei Schallschwingungen, über die sogenannte akustische Anziehung und über das Schallradiometer.“ In diesem Abschnitt sucht Neesen eine neue Theorie der akustischen Bewegungserscheinungen herzuleiten.

Zuerst stellt Neesen über die von mir schon mehrfach untersuchten Luftströme (bei kleiner runder Oeffnung in einer ebenen Platte) neuerdings Versuche an. Nun ist aber bekannt, dass die Länge eines cylindrischen, an einer Seite geschlossenen, auf der anderen theilweise gedeckten Resonators kleiner ist, als eine Viertelwellenlänge des erregenden Tones; nebstdem ist es selbstverständlich, das in einem Resonator stärkere Luftschwingungen auftreten, als in einem Nichtresonator; diese Thatsachen erklären das Ergebniss der Versuche Neesen's vollständig; dass auch nebstdem die Grösse der kreisförmigen Oeffnung in der Platte, womit das eine Ende des Resonators bedeckt war, auf die Stärke des Luftstromes von Einfluss ist, folgt schon aus meinen früheren Versuchen, und habe ich aus eben diesem Grunde überall den Oeffnungsdurchmesser genau angegeben.

Zur Erklärung der akustischen Anziehung greift Neesen auf die schon längst verlassene Analogie mit

1) Die Ursache der Rippenbildung dürfte wohl einfach sein; in jeder mit Wasser gefüllten Schüssel, wo sich auf dem Boden Staub und dergl. abgesetzt hat, bilden sich die Rippen sofort, nachdem das Wasser durch einen Anstoss der Schüssel in Schwingungen geräth. Auch in freier Luft entstehen durch Knallgasexplosionen oder electrische Funken Rippen. Nach meiner Ansicht wird der Staub, dort wo er lockerer ist und nicht so fest aufliegt, durch die Bewegung des schwingenden Mittels mitgenommen und so an die compacteren, in Ruhe gebliebenen Partien des Staubes geworfen, wo er sich verfängt und hängen bleibt. (Siehe darüber meine Mittheilung „Ueber die Entstehungsweise der Kundt'schen Staubfiguren“ Pogg. Ann. **151.** p. 634. 1874). Das Aufrichten der Rippen habe ich durch eine Stauung des schwingenden Mediums an beiden Seiten der Rippe zu erklären gesucht. Die in Kundt'schen Röhren zuweilen an den Knoten auftretende Ringfigur ist ebenfalls in der eben erwähnten Mittheilung erklärt.

dem Versuche von Clement und Desormes zurück; dieser Versuch gelingt bekanntlich nur mit zwei parallelen, in geringer Entfernung befindlichen Platten, während der Schall auch kleine Kügelchen, Fäden, selbst einen dünnen Kohlensäurestrom anzieht. Uebrigens existirt der Luftstrom, auf welchem Neesen seine Erklärung gründet, in den meisten Fällen, z. B. beim Resonanzkasten einer Stimmgabel gar nicht[1]), und gibt dort, wo er auftritt, keine Anziehung, sondern nimmt einfach die in denselben gebrachten Körper mit sich. Neesen hat ja demzufolge die Stärke des Luftstromes durch den Ausschlag einer Papierscheibe gemessen, welche nicht angezogen, sondern fortgeblasen wurde.

Die Erklärung des Schallradiometers[2]) gibt Neesen wörtlich, wie folgt: „Diese sich drehenden Kreuze sind nichts anderes, wie kleine Robinson'sche Anemometer, deren Drehungssinn bekanntlich von der Richtung des Windes unabhängig ist. Bringt man daher ein solches Anemometer in eine schwingende Luftsäule, so muss dasselbe sich, vorausgesetzt, dass es empfindlich genug ist, fortwährend drehen, da es ja durch die aufeinander folgenden Bewegungen der Luft immer in gleichem Sinne bewegt wird. Dieselbe Erklärung trifft bei den Dvořák'schen Radiometern zu. Es ist gewiss auf den ersten Blick befremdlich, dass die in äusserst rascher Folge wiederkehrenden entgegengesetzten Bewegungen in einer schwingenden Luftsäule ein solches Anemometer in continuirliche Drehung versetzen sollen. Doch wüsste ich keinen Einwand gegen die vorgebrachte Erklärung."

Dazu will ich nur soviel bemerken, dass sich ein Robinson'sches Anemometer, in eine schwingende Luftsäule gebracht, nicht dreht, wenn es auch noch so empfindlich ist. (Es pendelt vor dem Resonanzkasten einer Stimmgabel zufolge der akustischen Anziehung wie eine Magnetnadel um eine bestimmte Gleichgewichtslage.)

1) Es wird zwar eine Kerze vor dem Resonanzkasten zufolge der starken akustischen Abstossung der erhitzten Flammengase ausgelöscht, aber ein nicht erhitzter Rauchstreifen, der vor dem Kasten aufsteigt, zeigt keinen Luftstrom an. Nur in nächster Nähe der Ränder der Kastenöffnung wirbelt der Rauch auf.

2) Siehe darüber meine Mittheilung in den Wien. Ber. 84. p. 702. 1881.

Bei dem von Neesen erwähnten Versuch über die Umkehrung der Rotationsrichtung eines Kreuzes mit vier conischen Papptrichtern fehlt jede nähere Angabe; ebenso bei dem Versuch betreffs der Rotation einer Papierscheibe in einer schwingenden Luftsäule[1]), sodass mir eine Wiederholung dieser Versuche nicht möglich war.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Ich habe theoretisch bewiesen[2]), dass bei endlicher Amplitude in einem Schwingungsknoten ein kleiner Ueberdruck bestehen muss, und dieser Ueberdruck wurde mittelst eines kleinen Manometers beobachtet. Neesen konnte keinen solchen Ueberdruck constatiren. Ich machte schon früher darauf aufmerksam, dass die im Manometerrohre enthaltene Luft eine Störung herbeiführen könnte, führte auch als Beleg dafür einen Versuch an und rieth, die Manometerröhre so eng zu machen, dass die Luftschwingungen in ihr durch Reibung aufgezehrt würden.[3])

Neesen's Bemerkung hat mich veranlasst, diesen Versuch in eine einwurfsfreie Form zu bringen: Man nehme einen cylindrischen (oder kugelförmigen) Resonator (Fig. 11), verbinde ihn durch einen starkwandigen dünnen Kautschukschlauch mit einer schiefgestellten dünnen Glasröhre und giesse etwas Wasser hinein. Bringt man oberhalb *c* den Resonanzkasten einer starktönenden (am besten electrisch erregten) Stimmgabel an (mit der Oeffnung nach unten zugekehrt), so zeigt sich ein kleiner Ueberdruck im Resonator. Verstimmt man den Resonator durch eine verschiebbare

1) Neesen gibt seine Versuchsobjecte in eine blos 4 cm weite Glasröhre, in welcher durch eine Stimmgabel (von beiläufig 90 Schwingungen) stehende Wellen erregt werden. Dieses ist eine Complication der Versuchsbedingungen, indem in einer solchen Röhre ausser besonderen akustischen Anziehungs- und Abstossungserscheinungen noch Luftströme entstehen können. (Näheres in meiner Mittheilung Pogg. Ann. **157.** p. 42. 1876.) Ob Neesen auch seine Drehkreuze in diese Röhre brachte, ist aus der Mittheilung nicht ersichtlich. Nebstdem haben diese Drehkreuze mit meinem Schallradiometer nichts gemein.

2) Siehe die schon erwähnte Mittheilung in Pogg. Ann. **157.** p. 42. 1876.

3) Ebendaselbst.

Pappröhre, so verschwindet dieser Ueberdruck; derselbe rührt also nicht etwa von Luftströmen her, die von aussen in den Resonator eindringen könnten. Oder man nehme das in Fig. 12 dargestellte Manometer, bringe *c* vor die Oeffnung des Stimmgabelkastens und mache durch Neigen der Glasröhre die Länge der Luftsäule *ac* fast gleich einer Viertelwellenlänge des erregenden Tones, so zeigt sich sofort ein Ueberdruck. (Die Schwingungszahl der Stimmgabel war gleich 392, der Röhrendurchmesser war bei Fig. 12 3 bis 4 mm.[1]) Nach diesem Versuche kann man die Wirkung eines kleinen gewöhnlichen Manometers, das man z. B mit einer Kundt'schen Röhre in Verbindung bringt, beurtheilen: Bei *a* bildet sich in der Luftsäule *ac* des Manometers ein Knoten, welcher daselbst einen Ueberdruck ergibt; zugleich wirkt auf das Manometer der bei *c* vorhandene Druck; in der Kundt'schen Röhre können nebstdem die starken in ihr vorhandenen Luftströmungen das Resultat wesentlich beeinflussen, was näher zu untersuchen ich bisher nicht in der Lage war.

Agram, 26. März 1887.

XII. *Ueber das Molecül des krystallisirten Benzols; von A. Schrauf.*

Die bekannte Arbeit von Thomsen[2]) über die Atomgruppirung von *C*, *H* im Molecül des Benzols veranlasst mich, eine denselben Gegenstand betreffende Studie zu veröffentlichen. Doch bemerke ich ausdrücklich, dass ich nur versuchte, die Constitution des krystallisirten, nicht aber jene des flüssigen Benzols zu ermitteln.

1) Dieser Ueberdruck muss natürlich eine Abstossung des Resonators in der Richtung seiner Axe ergeben. Die Mach'sche, auf dem Flächenprincip beruhende Erklärung ist damit nicht im Widerspruche. Mach hat auch die von mir beobachtete Abstossung einer beiderseits offenen cylindrischen Resonanzröhre nach seinem Principe erklärt. (Siehe die neueste Auflage des Müller-Pouillet'schen Lehrbuches von Pfaundler, 1. Theil. p. 874. 1886.)

2) J. Thomsen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19.** p. 2944. 1886.

J. Thomsen schlägt für C_6H_6 eine Atomgruppirung vor, nach welcher die Kohlenstoffatome in die Eckpunkte des Octaëders[1]) zu liegen kämen. Um dies zu versinnlichen, kann man aus typographischen Gründen statt des Octaëders blos die positiven Halbaxen zeichnen, weshalb dann statt C_6H_6 nur C_3H_3 zu berücksichtigen ist. Es gelten nämlich auf den negativen — nicht gezeichneten — Halbaxen dieselben Verhältnisse. Man erhält dadurch das einfache Schema 1. Von der Frage, ob diese Anordnung allen chemischen Forderungen genügt, ob sie im Stande ist, Kekulé's Benzolring zu ersetzen, ist hier abzusehen. Hier ist blos auf die morphologische Bedeutung dieses Schema 1 zu achten. Dieses Schema stellt nun jedenfalls einen Körper dar, der nach allen Seiten des Raumes gleich ist und daher isotrop, tesseral oder flüssig sein muss. Beim Festwerden und Krystallisiren könnte aus „solchen" Molecülen, selbst durch die willkürlichste Art der Agglomerirung zahlloser Einzelpartikeln, höchstens ein tesseraler Körper mit willkürlicher Begrenzung, aber nie ein doppelbrechender Körper entstehen. Dies ist unmittelbar klar, denn sonst müsste auch ein prismatisch geschliffenes Glasstück dem prismatischen Krystallsystem angehören. In keiner Weise genügt das Schema 1 der Thatsache, dass Groth[2]) die Krystalle von Benzol als doppelbrechend, trimetrisch mit den Coordinatenwerthen:

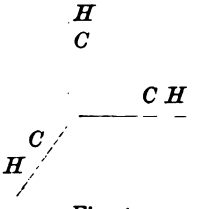


Fig. 1.

$$a_i = 0{,}891 : 1 : 0{,}799$$

bestimmte. Diese Messungen verlangen eine innere Ungleichheit der Halbaxen, während im Schema 1 deren morphotropischer Werth gleich ist. Beim Uebergang des Benzols aus dem flüssigen in den krystallisirten Aggregatzustand muss also im Atomhaufen eine axiale Differenzirung eintreten. Die einfachste und verständlichste Hypothese in Bezug auf die Veränderung des Schema 1 wäre wohl diejenige, welche die Verschiebung eines *H*-Atoms von einer Axe auf die

1) J. Thomsen, l. c. Fig. 3. p. 2947.

2) Groth, Pogg. Ann. **141.** p. 33. 1870.

zweite verlangt. Eine solche Verschiebung kann im Raume eintreten, ohne dass durch sie die frühere Art der gegenseitigen chemischen Verbindung der einzelnen Atome geändert würde. Die Frage nach den einfachen oder doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome ist deshalb hier nicht zu erörtern. Dieser in den letzten Zeilen entwickelten Hypothese entspricht das Schema 2. Ein Beweis für deren Zulässigkeit kann geliefert werden. Das Schema 2 führt nämlich genau zu dem von Groth angegebenen Axenverhältniss, wenn man bekannte und schon früher bewiesene Hülfssätze zur Rechnung benutzt.

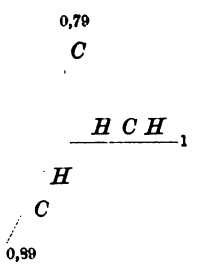


Fig. 2.

Dem Leser dieser Annalen dürfte es nicht unbekannt sein, dass ich seit 1867 bestrebt bin, die Dimensionen der Krystalle aus den morphologisch-volumetrischen Werthen der in Verbindungen axial gelagerten Grundstoffe abzuleiten.[1]) In den neueren Arbeiten[2]) dieser Richtung hat der Autor auch die axiale Wirkung von Kohlenstoff und Wasserstoff, d. h. die Atometer von C und H, festzustellen gesucht, sowie auch gezeigt[3]), dass die morphotropische Wirksamkeit der Atometer in einer gewissen Abhängigkeit zu den Aequivalentgewichten stehe. Diese Untersuchungen führten — unabhängig von der hier ins Auge gefassten Substanz — zu den Atometern für:

$$C = 3333, \qquad H = \text{Submultiplum von } 3410.$$

In den Santoninverbindungen entsprach das Submultiplum für H genau dem Aequivalentverhältnisse, daher auch hier vor allem der Werth des Atometers von $H = \frac{1}{12}(3410)$ zu setzen wäre. Die Einführung dieser Zahl liefert bereits ein Axenverhältniss $a_i = 0{,}9 : 1 : 0{,}8$, welches den Groth'schen Bestimmungen sehr nahe steht. Letztere werden aber voll-

1) Schrauf, Pogg. Ann. **130.** p. 434. 1867.

2) Schrauf, Zeitschr. f. Krystallogr. **9.** p. 276. 1884; Beibl. **9.** p. 89. 1885.

3) Schrauf, Jahrb. f. Min. **1.** p. 234. 1886; Beibl. **10.** p. 607. 1886.

kommen genau dargestellt durch die Annahme, dass der formgebenden Wirksamkeit des Wasserstoffatoms hier die Zahl:

$$H^a = \tfrac{1}{8}(3410) = 426$$

entspreche. Dies besagt: die morphotropische Kraft, mit welcher in unserer Verbindung H wirksam auftritt, ist doppelt so stark als jene, welche in der Santoningruppe von H ausgeübt wird.

Aus diesen Prämissen erhält man folgende Resultate (vgl. Schema 2):

	X		Y		Z
beob. a_i	= 0,891	:	1	:	0,799
Atometer von	$C + H^a$		$C + 2H^a$		C
„	= 3759	:	4185	:	3333
berechn. a_i	= 0,898	:	1	:	0,796

Die Winkel von Pinakoid zu Prisma und Doma sind:

beob.	41° 42′	38° 38′
berechn.	41 56	38 32

Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Zahlenwerthe ist eine vollkommene. Sie beweist, dass die oben entwickelte Hypothese über die Constitution des krystallisirten Benzols eine Berechtigung hat. Ich muss jedoch hervorheben, dass diese Structur blos für die krystallisirte Modification gelten kann und keineswegs die bekannte Structurformel des flüssigen Benzols ersetzen soll. Ebenso wenig beabsichtige ich, durch diese Notiz in die von Baeyer, Ladenburg, Thomsen, Lothar Meyer und anderen geführte Discussion über die Gruppirung oder Bindung der Kohlenstoffatome in Kekulé's Benzolring einzutreten.

Min. Mus. Univ. Wien, 31. März 1887.

XIII. *Nachtrag zu der Abhandlung über sehr schnelle electrische Schwingungen;* von *H. Hertz.*

Bei einer mündlichen Besprechung der p. 448 dieses Heftes beschriebenen Versuche im April dieses Jahres machte mich Hr. v. Bezold aufmerksam auf eine Arbeit mit verwandtem Gegenstand, welche von ihm im Jahre 1870 unter

dem Titel: „Untersuchungen über die electrische Entladung“ in diesen Annalen veröffentlicht worden ist.[1]) Dieselbe war mir entgangen, da ich sie in der Literatur in Verbindung mit electrischen Schwingungen nicht erwähnt fand. Thatsächlich aber steht ein Theil jener Arbeit mit einem Theile der gegenwärtigen in engem Zusammenhange. Ausgehend von der Beobachtung der Staubfiguren in verzweigten Leitungen gelangt Hr. v. Bezold bei etwas anderer Versuchsanordnung zur Beobachtung derselben Erscheinungen, welche den Ausgangspunkt der gegenwärtigen Untersuchungen bildeten und als einleitende Versuche oben beschrieben sind, und er deutet diese Erscheinungen bereits als die Aeusserungen electrischer Schwingungen in den kurzen Drahtleitungen. Sowohl in Bezug auf die Beobachtungen, als auch in Bezug auf die Deutung derselben findet sich erfreuliche Uebereinstimmung zwischen der gegenwärtigen und jener so viel älteren Arbeit.

XIV. *Berichtigung von W. Voigt.*

In meinem letzten Artikel „Ueber die Einwände von Hrn. R. T. Glazebrook“ etc. ist im vorletzten Satz ein sinnentstellender Druckfehler stehen geblieben. Der Satz muss lauten:

Er übersieht dabei, dass das Princip der Energie gar nicht auf solche Formen führt, sondern neben den aus den oben erörterten Gründen fortgelassenen Formen:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad \text{auf} \quad \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \partial z^2},$$

und ferner auch, dass jene Werthe, die nach Rayleigh unmöglich werden, von mir in zahlreichen Fällen berechnet und immer reell gefunden sind.“

1) von Bezold, Pogg. Ann. **140.** p. 541. 1870.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. *Ueber das Kathodengefälle bei der Glimmentladung; von E. Warburg.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—5.)

§ 1. Zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen über die Glimmentladung benutzte ich nach dem Vorgange von H. Hertz[1]) einen Planté'schen Accumulator von 1000 Elementen, im allgemeinen in der Anordnung von Hertz. Die Batterie des letzteren wurde nach 3—4 Wochen schadhaft und ging in 4—5 Monaten zu Grunde. Es ist nicht schwer, indem man sich die Erfahrungen von Hertz zu Nutze macht, den Apparat dauerhaft zu construiren. Meine Batterie fungirt jetzt $2^1/_4$ Jahr, ohne dass eine Reparatur nöthig gewesen wäre. Erst wenn der Accumulator längere Zeit in Gebrauch war, tritt seine eigentliche Leistungsfähigkeit recht hervor, indem er sich, wie bekannt, mit der Zeit mehr und mehr verbessert. Bei Hertz war die Ladung nach 12—14 Stunden zerstört; meine Batterie kann in ihrem jetzigen Zustand, einmal durch 10 Bunsen geladen, 8—10 Tage hindurch zu Versuchen über die Glimmentladung benutzt werden. Die vergrösserte Capacität des Apparates bedingt eine längere Zeit für die Ladung bis zur Sättigung, ungefähr 3 Stunden.

Die electromotorische Kraft der 2 Jahre alten Batterie ergab sich am Quadrantelectrometer (§ 4—5), als nach der Ladung:

0	1	3	7	11 Tage verflossen waren,
zu 1900	1770	1700	1600	1500 Volt;

bei dieser Versuchsreihe lieferte die Batterie keinen Strom.

1) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 783. 1883.

Durch den Stromschluss nimmt die electromotorische Kraft ab, um so beträchtlicher, je längere Zeit seit der Ladung verflossen ist; nach Oeffnen des Stromes stellt sich die Kraft langsam wieder her.

Um daher den praktischen Werth der Batterie zu prüfen, musste die electromotorische Kraft bei geschlossenem Strome gemessen werden, und zwar für eine Stromstärke, wie sie bei den Versuchen über die Glimmentladung gewöhnlich vorkam. Zu dem Ende beobachtete ich am Galvanometer die Stromintensitäten i und i', welche die Batterie lieferte, wenn in den Schliessungskreis einmal ein electrolytischer Widerstand von passender Grösse (§ 3), das andere mal ausserdem ein Gasrohr aufgenommen war, dessen Electroden die Potentialdifferenz e zeigten. Man hat dann, wenn die electromotorische Kraft der Batterie E innerhalb der hier vorkommenden Grenzen der Stromintensität von dieser unabhängig gesetzt wird[1]):

$$E = e \cdot \frac{i/i'}{i/i' - 1}.$$

So ergab sich bei einem Versuch E 14 Stunden nach Ladung zu 1740, 6 Tage nach Ladung zu 1170 Volt, wobei die Batterie zu Versuchen gebraucht worden war und 8 Stunden hindurch einen Strom von ungefähr 1100 Mikroampère geliefert hatte.

Der innere Widerstand der Batterie wächst nach der Ladung fortwährend an, bleibt aber beim Gebrauch doch stets so klein, dass bei den Versuchen noch ein Widerstand von $^1/_2$ — 1 Million S.-E. in den Stromkreis aufgenommen wurde.

Bei einer vielgliedrigen Batterie aus gewöhnlichen Elementen dürfte die Erneuerung der Zinke ziemlich umständlich sein; der Accumulator hat in dieser Beziehung einen grossen praktischen Vortheil: die positiven Bleistreifen sind noch gut erhalten, auf $^2/_3$ der Dicke bis jetzt unverändert.

1) Diese Voraussetzung wird einigermassen gerechtfertigt dadurch, dass E nach umstehender Formel sich gleich ergab, mochte e 574 oder 355 Volt sein.

Einige Details über den durch jahrelangen Gebrauch bewährten Apparat dürften daher am Platze sein.

§ 2. Die ganze Batterie ist untergebracht in zehn mit Asphaltlack gestrichenen Holzgestellen K zu je 100 Elementen; eines dieser Gestelle zeigt Fig. 1.

Beim Laden sind wie bei Hertz je 5 Elemente hintereinander und 200 solcher fünfgliedriger Ketten nebeneinander verbunden.[1]) Die Bleistreifen sind 0,14 cm dick, ihre Dimensionen sonst wie bei Hertz, ebenso die Dimensionen der Gläser. An die Endplatten E sind die 23 cm langen, 0,26 cm dicken Kupferdrähte k angelöthet, welche in die Quecksilbernäpfe Q tauchen. Um das Ueberkriechen der Säure von den Bleistreifen zu den Kupferdrähten zu verhüten, wurden die Löthstellen λ und die Kupferdrähte unter ihnen auf 10 cm zuerst mit Schellackfirniss überzogen und dann die Löthstellen gefettet, indem sie in eine Mischung von geschmolzenem Wachs und Vaseline getaucht wurden.[2]) Von den schädlichen Auswucherungen von Kupfervitriol[3]) wurde unter diesen Umständen in den ersten 12 Monaten gar nichts bemerkt. Nach 16 Monaten zeigten sich solche Auswucherungen an 36 Stellen, in zwei Fällen waren sie 11 cm am Kupferdraht hinabgewandert, konnten indess ohne Schaden entfernt werden.

Die 20 fünfgliedrigen Ketten eines Gestelles werden durch Commutatoren C_1 nebeneinander, durch Commutatoren C_2 hintereinander verbunden (Fig. 1). C_1 besteht aus einem Kupferband mit starken eingenieteten Kupferdrähten, welche in die Näpfe Q tauchen; C_2 aus zwei Holzleisten, welche durch mit Siegellack eingekittete Kupferbügel verbunden sind.

Fig. 2 zeigt im Grundriss 200 Elemente auf Spannung verbunden. Bei der Schaltung auf Quantität ist der Bügel b abgenommen, und sind die schrägen Commutatoren C_2 aus den Näpfen herausgehoben, ohne in dieser Ruhestellung aus dem Gestell K entfernt zu werden. Die Commutatoren C_1,

1) In der Figur ist nur eine Reihe von 5 Elementen gezeichnet.

2) Das Einfetten ist vielleicht überflüssig.

3) Hertz, l. c. p. 785.

welche je 20 Quecksilbernäpfe Q einer Reihe verbinden, sind dann eingelegt. In beiden Fällen sind bei + und − (s. Fig. 2) die Pole der Batterie. Von der vollständigen 1000-gliedrigen Batterie können, indem die Bügel v immer an ihrem Platze bleiben, durch Verlegen eines der Bügel d statt der 1000 Elemente bequem 2, 4, 6, 800 in Thätigkeit gesetzt werden.

Die 10 Gestelle K werden in einen 225 cm langen, 70 cm breiten, 80 cm hohen Schrank geschoben, dessen Deckplatte als Experimentirtisch dient, und dessen Seitenwände abnehmbare Fenster sind.

Ungefähr alle Vierteljahr werden die Batteriegläser zur Erneuerung des verdampften Wassers mittelst einer Bürette mit destillirtem Wasser aufgefüllt.

Für den Gebrauch ist zu bemerken, dass es nach B. Drake und J. Marshall Gorham[1]) für die Erhaltung eines Accumulators zweckmässig sein soll, denselben nicht über den Punkt hinaus zu entladen, an welchem die electromotorische Kraft stark zu sinken anfängt.[2])

§ 3. Zur Regulirung der Stromstärke war in den Stromkreis ein veränderlicher Widerstand aufgenommen, gebildet nach Hittorf's[2]) Vorgang aus einer Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol mit Cadmiumelectroden eingeschlossen in 2 cm weite verticale Glasröhren, die in einem Wasserbade standen. Die Befestigung der unteren (negativen) Electrode ist aus Fig. 3 zu ersehen. An die Kathode ist eine dreidrähtige biegsame Cadmiumschnur C geniethet, an diese bei λ ein kurzer Platindraht p gelöthet und letzterer bei ε in das Glasrohr g eingeschmolzen. An p ist bei λ' ein Kupferdraht k gelöthet, welcher durch das Glasrohr g' hindurchgeht und oben durch einen Kork festgehalten wird. Die Röhren g und g' sind durch einen dicken Kautschukschlauch s verbunden. Giesst man die Flüssigkeit in das Hauptrohr G ein, so sperrt diese in g Luft ab, sodass die Löthstelle λ nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Es waren zwei Widerstandsröhren in den Stromkreis aufgenommen, welche, wenn

1) B. Drake u. J. Marshall Gorham, Lum. électr. **21**. p. 598. 1886.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. **7**. p. 559. 1879.

die ganzen Säulen eingeschaltet waren, einen Widerstand von ungefähr 1 Million S.-E. repräsentirten.

Die Stromintensität wurde durch ein in den Kreis eingeführtes Braun'sches Galvanometer mit Glockenmagnet bestimmt, die Rolle war aus kautschukisolirtem, dickem Kupferdraht gewickelt.

§ 4. Die hauptsächlichen Messungen dieses Aufsatzes betreffen Potentialdifferenzen, welche durch ein zu diesem Zwecke construirtes Thomson'sches Quadrantelectrometer bestimmt wurden. Das Electrometer wurde nach J. Joubert[1]) immer so gebraucht, dass die Nadel mit einem der Quadrantenpaare leitend verbunden war; diese Schaltungsweise ist neuerdings von W. Hallwachs[2]) eingehend untersucht worden. Bei meinen Versuchen war von den beiden Punkten, deren Potentialdifferenz gemessen werden sollte, der eine mit dem einen Quadrantenpaar Q_1, der andere mit dem anderen Quadrantenpaar Q_2; die Nadel das eine mal mit Q_1, das andere mal mit Q_2 verbunden. Aus den beiden nach entgegengesetzten Seiten gerichteten Nadelablenkungen wurde das Mittel genommen, dessen Quadratwurzel der zu messenden Potentialdifferenz proportional ist. Schon wenn diese eine mässige Grösse hat, geht auf diese Weise die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten nach Hallwachs merklich aus dem Resultate des Versuches heraus; bei den hier in Frage kommenden Potentialdifferenzen von 160—500 Volt kann die Differenz zwischen Nadel und Quadrant in jedem Fall vernachlässigt werden.

Das Electrometer war in ein Holzgehäuse eingeschlossen, das innen mit Stanniol beklebt war. Wurde das Gehäuse zur Erde abgeleitet, die Nadel und die beiden Quadrantenpaare zu einem leitenden Systeme verbunden und dieses electrisirt, so trat eine Ablenkung der Nadel ein; es wirkte also eine Potentialdifferenz zwischen Nadel und Gehäuse auf jene ein. Zur Beseitigung dieses Fehlers wurde das Gehäuse immer mit dem einen Quadrantenpaar Q_1 in leitender Verbindung

1) J. Joubert, Journ. de Phys. (1) **9**. p. 297. 1880.
2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**. p. 1. 1886.

gehalten; natürlich war die Electrisirung des ganzen Systems jetzt ohne Einfluss auf den Stand der Nadel. Dass auch in diesem Falle die Potentialdifferenzen bei dem oben geschilderten Gebrauche des Electrometers den Quadratwurzeln aus den Nadelablenkungen bis zur Grenze der Scala proportional waren, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Bei dem benutzten Electrometer entsprach eine Ablenkung von ungefähr 27 Scalentheilen einer Potentialdifferenz von 150 Volt, eine Ablenkung bis zur Grenze der Scala 640 Volt; zwischen diesen Grenzen lagen auch die zu messenden Potentialdifferenzen.

§ 5. Die Empfindlichkeit des Electrometers mit bifilar aufgehängter Nadel ergab sich wegen der ungleichen und veränderlichen Spannung der Coconfadentheile veränderlich und erforderte eine tägliche Controle. Es wurde daher der Reductionsfactor des Electrometers auf Volts täglich bestimmt, und zwar geschah dies durch eine Beetz'sche Batterie von 144 Trockendaniells. Im Verlauf der Untersuchung habe ich zwei solcher Batterien benutzt, die eine war von mir selbst angefertigt, die zweite aus München bezogen. Um die electromotorische Kraft der Batterie in Volts zu bestimmen, wurde die Kraft von je 24 Elementen mit der Potentialdifferenz $i.w$ an den Enden eines vom Strom i durchflossenen Widerstandes w durch ein Mascart'sches Quadrantelectrometer verglichen; dasselbe wurde auch in der § 4 geschilderten Weise benutzt. i, 0,0178 Ampères bei den Bestimmungen nahe liegend, wurde durch zwei hintereinander geschaltete, genau übereinstimmende Silbervoltameter ermittelt, die Constanz des von 10 Bunsen gelieferten Stromes während des $2^1/_2$ Stunden dauernden Versuchs durch ein eingeschaltetes Galvanometer controlirt. w wurde einem Widerstandssatz entnommen, betrug nominell 1000 S.-E. und wurde durch einen von Hrn. Himstedt untersuchten Satz genau bestimmt; die Widerstandsänderung durch die Stromwärme wurde zu ungefähr 3 S.-E. ermittelt.

Ich fand so die electromotorische Kraft B_1 der von mir im November 1884 angefertigten Batterie, welche einige Zeit lang als Intensitätsbatterie für sehr schwache Ströme gedient

hatte, im December 1885 durch zwei genau übereinstimmende Versuche zu 148,5 Volts; die Kraft B_2 der Münchener Batterie, welche im August 1886 kurz nach ihrer Anfertigung bezogen war, im Januar 1887 in zwei Versuchen zu 151,5 und 150,7, im Mittel zu 151,1 Volts. Die Abweichung in den beiden Bestimmungen rührt davon her, dass die einzelnen Reihen der Trockenbatterie etwas schwankende und, wie es schien, durch Erschütterungen beeinflusste Ablenkungen am Electrometer gaben. Die Ursache dieser Schwankungen, welche ich an der Batterie B_1 durchaus nicht gefunden habe, weiss ich nicht anzugeben. Im Januar 1887 wurden noch die einzelnen Reihen der Batterie B_1 gemessen und mit den Resultaten vom December 1885 verglichen. Es ergab sich:

	December 1885	Januar 1887
1. Reihe	24,6	23,8
2. „	24,2	20,7
3. „	24,6	0
4. „	25,2	24,8
5. „	25,0	24,5

Aus diesen Angaben ist zu entnehmen, dass eine Batterie aus Trockendaniells nur mit Vorsicht als Normale verwerthet werden kann; die Batterie ist ja auch ursprünglich nur als Ladungsbatterie construirt.

Fast alle im Folgenden mitgetheilten Messungen fussen auf der Batterie B_2, deren electromotorische Kraft nach Beendigung des grössten Theils der Versuche ausgewerthet wurde. Da ferner nach Beetz die electromotorische Kraft 152,6 Volts beträgt, und die an dem stets ungeänderten Electrometer durch die Batterie hervorgebrachten Ablenkungen stets um denselben Werth herum schwankten, so kann die Reduction auf absolutes Maass mittelst dieser Batterie als ziemlich zuverlässig angesehen werden. Wenn Angaben auf B_1 fussen, so ist dies besonders vermerkt.

§ 6. Die Einrichtung der den Hittorf'schen ähnlichen Versuchsröhren ist aus Fig. 4 zu ersehen. Dieselben sind ungefähr 28 cm lang und endigen in 0,3 cm weite Röhrchen, welche an den freien Enden etwas aufgeblasen sind. Die Kathodendrähte K_1 und K_2 werden in diese Röhrchen mittelst Siegellack vollkommen luftdicht eingekittet. Weiter sind die

drei 0,03 cm starken Platindrähte A, S_1, S_2 in das Rohr eingeführt. Dieselben sind zur Herstellung eines völlig sicheren Schlusses auf einer Länge von 3 cm in die Glasröhrchen G eingeschmolzen[1]) und ragen nur auf etwa 0,3 cm der Axe des Glasrohrs nahe in dasselbe hinein. Auf diese Weise hält man den Glimmstrom in der Axe des Rohres. Der mittlere Draht A dient als Anode, S_1 und S_2 als Sonden zur Bestimmung von Potentialdifferenzen (§ 7). Bei den meisten der folgenden Versuche wurden 5 Röhren I—V verwandt, deren Abmessungen in Centimetern hierunter folgen, d bedeutet die Lichtweite:

	I.	II.	III.	IV.	V.
d	3,2	4,7	4,6	4,5	4,6
AS_1	5,7	5,2	5,4	5,7	5,7
AS_2	5,6	5,4	5,4	5,8	5,4

Geht die Glimmentladung durch das Rohr von A zu einem der Drähte K hindurch, so ist die Kathode von negativem Glimmlicht bedeckt, dessen Länge von der Stromstärke abhängt, auf der Anode liegt eine dünne Lichthaut, alles übrige blieb in der Regel bei meinen Versuchen dunkel.

Hittorf[2]) hat entdeckt, und Hertz[3]) bestätigt, dass durch Anwendung einer galvanischen Batterie und eines hinreichend kleinen Widerstandes im Stromkreis die Glimmentladung als constanter Strom oder jedenfalls als ein solcher erhalten wird, an dem experimentell keine Discontinuität bis jetzt nachgewiesen werden kann. Bei allen meinen Messungen zeigte der Strom die von Hittorf angegebenen Kriterien der Constanz, u. a. schwieg stets das angehängte Telephon.

Die Versuchsröhren waren an eine Töpler-Hagen'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen, bei sämmtlichen Gasleitungen sowie auch bei den Gasbereitungsapparaten waren Kautschukschläuche vermieden, Luftpumpenfett aber (1 Theil

1) Dass Platindrähte, die nur auf kurzer Strecke eingeschmolzen sind, keinen sicheren Schluss geben, haben auch die Herren Thomson und Threlfall (Proc. Roy. Soc. **40**. p. 331. 1886) bemerkt. Bringt man eine solche undichte Löthstelle unter Wasser, so wird sie dicht.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. **7**. p. 553. 1879.

3) H. Hertz, Wied. Ann. **19**. p. 783. 1883.

Wachs, 3 Theile Schweinefett) war zugegen. Höhere Drucke wurden an einem Quecksilbermanometer von 1 cm Schenkelweite, Drucke unter 0,2 cm durch die vorzügliche Druckmessungsmethode an der Töpler-Hagen'schen Pumpe bestimmt.

§ 7. Die ganze Untersuchung wurde gerichtet auf die Messung der Potentialdifferenz zwischen der Kathode K und einem Punkt P an der Grenze des negativen Glimmlichts. Um solche Potentialdifferenzen zu bestimmen, bringen Warren de la Rue und Müller[1]) und Hittorf[2]) an dem Punkt P eine metallische Sonde an und machen stillschweigend die Voraussetzung, dass die Sonde das Potential von P annimmt. Die Potentialdifferenz zwischen P und K wird dann bei W. de la Rue und Müller durch das Electrometer, bei Hittorf durch den Condensator gemessen.

Dieser Methode liegen mithin die Voraussetzungen zu Grunde: 1. dass das von der Glimmentladung durchflossene Gas die Electricität wie ein Metall oder ein Electrolyt leitet, 2. dass zwischen dem Metall der Sonde und dem Gase keine electromotorische Kraft vorhanden ist. Die erste Voraussetzung scheint durch die Entdeckung Hittorf's, nach welcher in dem von der Glimmentladung durchsetzten Gas schon wenige galvanische Elemente einen Strom hervorbringen, hinreichend bewiesen. Die zweite Voraussetzung habe ich geprüft, indem ich zwei Metalldrähte aus verschiedenem Material in demselben Röhrenquerschnitt einander nahe gegenüberstellte; ich konnte niemals, wenn die Glimmentladung durch das Rohr hindurchging und die Drähte umspülte, eine Potentialdifferenz zwischen ihnen nachweisen. Man kann danach annehmen, dass die fraglichen electromotorischen Kräfte, auch wenn sie vorhanden sind, doch von der Natur des Metalls nicht merklich abhängen und daher auf das Resultat der Messung ohne Einfluss sind.

§ 8. Für die praktische Ausführung ergibt sich die Bedingung, dass auch bei einer sehr kleinen Potentialdifferenz

1) Warren de la Rue u. Müller, Phil. Trans. **169.** p. 165. 1878.
2) W. Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 712. 1883.

zwischen der Sonde und dem Gas die Electricitätsmenge, welche der Sonde durch unvollkommene Isolirung des Electrometers entführt wird, verschwindet gegen die ihr vom Gas in derselben Zeit zugeführten. Es ist also zunächst der mit der Sonde verbundene Electrometertheil sorgfältig zu isoliren, auch deshalb, damit kein Zweigstrom von der Sonde abfliesst. Die Glasfüsse welche welche die Quadranten trugen, wurden daher mit geschmolzenem Schellack überzogen, zwischen die Nadel und die bifilare Aufhängung ein Schellackstäbchen eingeschoben und endlich die Sonde immer mit dem vom Electrometergehäuse isolirten Quadrantenpaar Q_2 (§ 4) verbunden. Die Isolirung des Electrometers war der Art, dass wenn Q_1 zur Erde abgeleitet und Q_2 mit der Nadel ein Potential von 422 Volts ertheilt wurde, dieses erst in einer Minute auf 380 Volts vermindert war.

Ob die Isolirung des Electrometers genügend ist, dafür gibt es ein sehr einfaches Prüfungsmittel: die Electrometerangabe ist dann, wie es sein muss, unabhängig von dem absoluten Werth des Sondenpotentials, welches durch Ableitung einer Electrode leicht geändert wird. Sei, um dies an einem Beispiel zu erläutern, das Potential der Kathode $K = 0$, die Potentialdifferenz zwischen K und der Sonde S 280 Volts, die zwischen der Sonde und Anode A 90 Volts. Leitet man nun A ab, so wird der absolute Werth des Sondenpotentials von 280 auf 90 Volts herabgesetzt, und das ungenügend isolirte Electrometer gibt jetzt wegen kleineren Verlustes eine grössere Potentialdifferenz als früher an. Für die Messung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden K und A ist eine besonders gute Isolirung selbstverständlich nicht erforderlich.

Selbst bei sehr guter Electrometerisolirung erhält man unter gewissen Umständen eine kleine Aenderung in der Electrometerangabe durch Ableiten der Anode. Dies findet niemals statt, wenn das Gasrohr nur mit Wasserstoff gefüllt gebraucht wird; in diesem Fall hat selbst Berührung des Sondendrahtes mit dem Finger keinen Einfluss auf die Electrometerangabe, während bei Stickstoff ein grosser Einfluss dabei sich zeigt; dies beweist beiläufig, dass das metallische Lei-

tungsvermögen des stromdurchflossenen Wasserstoffs grösser als das des Stickstoffs ist. Die erwähnte Erscheinung findet auch im Stickstoff nicht statt, wenn eine Aluminiumkathode gebraucht wird. Bei Anwendung einer Platinkathode in Stickstoff erhält man in einem Rohr mit frischen Sonden die Erscheinung auch nicht, solange der Strom nur wenig an der Platinkathode gewirkt hat. Bei längerer Wirkung des Stromes stellt sich aber hier und bei anderen stark zerstäubenden Metallkathoden die Erscheinung ein: Ableiten der Anode hat einen kleinen Einfluss auf die Electrometerangabe. Der Grund ist wahrscheinlich der, dass durch das Zerstäuben der Kathode in dem nicht ganz sauerstofffreien Stickstoff die Sonde einen Ueberzug von schlecht leitendem Material erhält, welcher den Zufluss der Electricität von dem Gas zur Sonde hemmt.

§ 9. Die auf die angegebene Weise gemessene Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der Grenze des negativen Glimmlichts ergibt sich merklich unabhängig von der Lage dieses Punktes. Ich habe mich davon durch einen besonderen Versuch überzeugt, indem ich ausser einer wie in Fig. 4 gestellten Sonde zwei andere an der Seitenfläche des Glimmlichts anbrachte. Bei solchen Versuchen ergab sich, dass man ohne merklichen Fehler bei der Bestimmung der fraglichen Potentialdifferenz die vor der Kathode K angebrachte Sonde S (Fig. 4) bis zu 1 cm von jener entfernen kann. Man gewinnt dadurch den Vortheil, dass man mit derselben Sonde bei verschiedenen Drucken beobachten kann, obgleich mit abnehmendem Druck die Dicke des negativen Glimmlichts wächst. Bei allen folgenden Versuchen war die Sonde in der erwähnten Weise 0,6—1 cm vor der Kathode gegen die Anode hin angebracht.

Die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der Grenze des Glimmlichts nenne ich das Kathodengefälle.[1]) Wächst die Stromstärke, so wächst die Länge des Glimmlichts, während seine Dicke so lange ungeändert

1) Obgleich die sichtbare Grenze des Glimmlichts nicht scharf ist, so erweist sich diese Definition praktisch doch als hinlänglich bestimmt.

bleibt, als der Draht noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, und solange bleibt auch, wie Hittorf gezeigt hat, das Kathodengefälle ungeändert. Der Werth, den das Kathodengefälle zeigt, solange der Draht noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, heisse das normale Kathodengefälle. Hat das Glimmlicht sich über die ganze Kathode verbreitet, so wächst nun bei weiter gesteigerter Stromintensität die Dicke des Glimmlichts und gleichzeitig das Kathodengefälle.

Das normale Kathodengefälle ist die Grösse, um deren Untersuchung es sich in diesem Aufsatz handelt; es ist offenbar das unendlich langer Kathode entsprechende und soll im Folgenden kurz als Kathodengefälle bezeichnet werden.

§ 10. Die Kathodendrähte waren im allgemeinen etwa 0,2 cm dick, sie wurden mit feinstem Schmirgelpapier blank geputzt, alsdann durch den Polierstahl, zuweilen auch mit Anwendung von Englischroth möglichst gut polirt und mit einem Leinwandlappen gut abgerieben. Bei den Versuchen ist die Vorsicht zu beobachten, dass niemals in den Röhren Fig. 4 der Strom in verkehrter Richtung, also von K zu A geleitet wird; schon durch einen kurze Zeit dauernden Strom dieser Richtung ist gewöhnlich der Draht K verändert, indem durch das Zerstäuben von A Theile an die Oberfläche von K hingeführt werden.

Nur wenige gasförmige Körper sind für die Untersuchung geeignet. CO setzt nach kurzer Dauer des Stromes Kohle auf der Kathode ab.[1]) Auch CO_2 wird zersetzt, wie schon aus der allmählichen Farbenveränderung des Glimmlichts und der eintretenden Druckänderung erkannt wird. Desgleichen Wasser- und Terpentinöldampf. Ich habe die Untersuchung im wesentlichen auf Stickstoff und Wasserstoff beschränkt.

Stickstoff wurde nach Hittorf's Vorgang dargestellt durch Erhitzen trockener staubfreier Luft über weissem Phosphor. Das Gas passirt sodann einen Liebig'schen Kugelapparat, gefüllt mit Kaliumpermanganatlösung, eine 50 cm lange Schicht von Stücken kaustischen Kalis und end-

1) Vgl. Kraut-Gmelin, 6. Aufl. 1. (2) p. 72.

lich ein ebenso langes Trockenrohr, gefüllt mit abwechselnden Schichten von Glasperlen und Phosphorsäureanhydrid.

Ich beginne mit dem Verhalten des Kathodengefälles in dem so bereiteten Gase.

§ 11. An das Versuchsrohr Fig. 4 ist eine durch den Hahn H_1 absperrbare mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenkugel angesetzt; die Kathoden sind 0,2 cm dicke Platindrähte P_1 und P_2. Nach der Füllung mit Stickstoff von 1—2 mm Druck wird das Rohr durch den Hahn H_2 von der Pumpe abgesperrt, während es mit der Trockenkugel in Communication bleibt. Man findet unter diesen Umständen das Kathodengefälle mit der Zeit bis zu einer gewissen Grösse wachsend. Dies ist aus den ersten beiden Horizontalreihen der folgenden Tabelle zu ersehen. p ist der Druck des Gases in Millimetern Quecksilber; D der Durchmesser des Drahtes in Centimetern; i die Stromstärke in Mikroampères; e das Kathodengefälle, E die jedesmal mit bestimmte Potentialdifferenz der Electroden in Volts.

Tabelle I.

Stickstoff $p = 1{,}44$. Platin $D = 0{,}2$. Rohr II.

		P_1			P_2		
	i	e	E	$E-e$	e	E	$E-e$
Gleich nach Füllung	881	315	399	84	320	390	70
16h R	780	343	409	66	335	397	62
35′ S. an P_1	762	348	419	71	336	397	61
40′ S. „ „	695	356	429	73	344	406	62
17′ S. „ „	678	366	432	66	348	412	64
22h R	780	366	442	76	360	429	69
20′ S. an P_1	678	384	460	76	364	437	73
33′ S. „ „	695	390	471	81	372	451	79
22h R	671	374	455	81	369	446	77
1h S. an P_1	655	401	474	73	378	451	73
37h S. „ „	647	406	475	69	381	453	72
3h R	671	394	472	78	385	460	75
19h R	624	395	473	78	391	465	74
24h R	711	395	475	80	386	481	95
55′ S. an P_1	711	410	485	75	385	484	99
3½h R	711	399	481	82	390	475	85

Nachdem die Drähte 16 Stunden lang stromlos (R) in dem Rohr verweilt haben, ist das Kathodengefälle bei P_1 um 28, bei P_2 um 15 Volts gestiegen.

Schliesst man nach der Füllung das Rohr von der

Trockenkugel ab, so beobachtet man die umgekehrte Erscheinung, es tritt Abnahme des Kathodengefälles mit der Zeit ein. So wurden bei den Versuchen der folgenden Tabelle zwei Röhren an die Pumpe angesetzt, beide gemeinschaftlich gefüllt, die Kathodengefälle genommen, dann Rohr I von der Trockenkugel und der Pumpe abgeschlossen, Rohr II mit der Trockenkugel in Verbindung gelassen. l ist immer die roh gemessene Länge des Glimmlichts in Millimetern.

Tabelle II.

Stickstoff $p = 1{,}15$. Platin $D = 0{,}2$.

	Rohr I					Rohr II				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung, indem beide Röhren miteinander und Phosphors. Kugel verbunden sind	278	416	138	41	948	288	342	54	47	948
Rohr 1 von Rohr 2 und Phosphors. Kugel abgesperrt; nach 14 Stdn. R	260	368	108	20	609	303	358	55	27	609
Nach 70′ S.	257	380	123	21	508	339	406	67	29	609

Nach den beiden ersten Horizontalreihen der vorstehenden Tabelle ist das Kathodengefälle nach 14 Stunden in Rohr II um 15 Volts gestiegen, in Rohr I um 18 Volts gesunken. Das grosse positive Gefälle E—e bei Rohr I rührt von der geringeren Lichtweite desselben her (§ 6).

Endlich wurden beide Röhren nach der Füllung voneinander und von der Trockenkugel abgeschlossen. Wie die beiden ersten Horizontalreihen der folgenden Tabelle zeigen, ist jetzt in beiden Röhren nach 16 Stunden das Kathodengefälle um 26—27 Volts gesunken.

Tabelle III.

Stickstoff $p = 1{,}70$. Platin $D = 0{,}2$.

	Rohr I					Rohr II				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung, beide Röhren voneinander und von Phosphors. Kugel abgeschlossen.	285	334	149	16,5	542	286	231	45	17	542
Nach 16 Stunden	259	359	100	16	661	259	308	49	16	661
Nach 71′ S.	258	373	115	16	627	259	309	50	15	627

Das Verhalten von Kathoden aus anderem Material ist dem der Platinkathoden ähnlich (§ 25).

§ 12. Es ist bekannt, dass an Glaswänden Wasser hartnäckig festgehalten wird und langsam in das Vacuum abdampft. Es ist daher aus den vorstehenden Angaben zu schliessen, dass das Kathodengefälle in schwach feuchtem Stickstoff kleiner ist, als in trockenem. Um dies direct nachzuweisen, verband ich mit dem von Trockenmitteln abgesperrten Versuchsrohr einen Ballon, gefüllt mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Wasser, welches der Formel SO_3+2H_2O entspricht und nach Regnault [1]) bei 8° 0,110, bei 30° 0,225 mm Wasserdampfdruck zeigt. Ich fand hier denselben Werth des Kathodengefälles von 260 Volts, welcher sich ohne Anwendung von Trockenmitteln nach hinlänglicher Zeit durch das von den Wänden abdampfende Wasser herstellt; man kann daraus schliessen, dass das Kathodengefälle in schwach feuchtem Stickstoff innerhalb gewisser Grenzen merklich unabhängig ist von der Quantität des beigemengten Wasserdampfes.

Wendet man endlich anstatt des Phosphorsäureanhydrids andere Trockenmittel an, so erhält man ähnliche Resultate. Als bei dem Versuch der Tab. II anstatt des Phosphorsäureanhydrids concentrirte Schwefelsäure angewandt wurde, ergab sich bei 1,18 mm Druck in dem mit der Schwefelsäure verbundenen Rohr *e* zu 328, in dem von ihr abgeschlossenen zu 296. Der letztere, etwas grosse Werth scheint von der Gegenwart der Schwefelsäuredämpfe herzurühren. Bei Anwendung von Chlorcalcium ergab sich für das mit demselben verbundene Rohr *e* zu 301, für das abgeschlossene zu 262.

Atmosphärische, von CO_2 befreite Luft verhält sich in dieser Beziehung wie N: bei schwacher Durchfeuchtung mittelst des beschriebenen Gemisches von Schwefelsäure und Wasser wurde das Kathodengefälle hier bei 1,1 mm Druck zu 340—350, nach dem Trocknen durch Phosphorsäureanhydrid zu 388 Volts gefunden.

Wasserstoff zeigt das entgegengesetzte Verhalten (§ 28).

Die Quantität des Wasserdampfes, um welche es sich da handelt, wo derselbe von den Glaswänden abdampft, ist

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 173. 1845.

jedenfalls eine sehr kleine. Vergleicht man nun den Werth des Kathodengefälles in sehr gut getrocknetem N (343 Volts) mit dem in schwach feuchtem N erhaltenen (260 Volts), so findet man einen Unterschied von 83 Volts, d. h. durch Entfernung einer Spur Wasserdampfes ist das Kathodengefälle um $^1/_3$ seines Anfangswerthes gesteigert.

§ 13. Zur Beurtheilung dieses Resultats war es zunächst wünschenswerth, das Kathodengefälle in Wasserdampf zu bestimmen. Zu dem Ende wurde an die Röhrenleitung ein durch Hahn verschliessbarer Kolben angesetzt, welcher ein mit Wasser gefülltes Röhrchen enthielt. Dieses war durch Auskochen von Luft befreit und an der ausgezogenen Spitze durch Siegellack verschlossen; mit dem Siegellackverschluss lehnte sich das Röhrchen gegen die Kolbenwand. Zuerst wurde alles in Gemeinschaft evacuirt (bis auf einige Tausendstel Millimeter), hierauf der Kolben mit dem Wasserrohr abgeschlossen und der Siegellackverschluss durch Erwärmen gelöst. Es konnte nun Wasserdampf in das Versuchsrohr eingelassen und der Dampfdruck am Manometer bestimmt werden; durch einen verschliessbaren, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Kolben wurde nach dem Versuch der Wasserdampf aus dem Apparat entfernt.

Beim ersten Schluss der Batterie erhielt ich einen, wie es schien, lichtlosen Uebergang des Stromes in getrennten Stössen, das Telephon knatterte; plötzlich stellte sich dann die Glimmentladung ein, allein solange ich den Draht A, Fig. 4, als Anode benutzte, konnte ich den Strom durch meine Batterie nicht continuirlich erhalten, wie ich auch den Druck des Wasserdampfes und die Stromstärke reguliren mochte. Continuirlichen Strom erhielt ich erst, als ich den Sondendraht S zur Anode machte, welcher nur 0,5 cm von der Kathode entfernt war.

Es zeigte sich aber, dass der Strom zwischen A und K continuirlich erhalten wurde, wenn man dem Wasserdampf Stickstoff beimengte. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, das Kathodengefälle für solche Mischungen zu untersuchen, was für den vorstehenden Zweck genügt.

Ich fand so für trockenen Stickstoff von 3,9 mm Druck

für eine Platinkathode e zu 289 Volts; übrigens ist das Kathodengefälle mit dem Druck nur wenig variabel (§§ 24 und 34). Als diesem Stickstoff 2,3 mm Wasserdampf hinzugefügt wurden, ergab sich e zu 396 Volts. Das Gefälle der positiven Bahnstrecke wurde gefunden:

für trockenen Stickstoff	$p = 2{,}6$ mm	67,4	Volts
„ „ „	$p = 8{,}4$ mm	158	„
2,6 mm N + 2,1 mm	H_2O	350	„
2,6 mm N + 6,1 mm	H_2O	zu gross, um durch das benutzte Electrometer gemessen zu werden.	

Alle diese Angaben fussen auf der Batterie B_1 (§ 5).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Beimengung einer grösseren Quantität Wasserdampfes zum Stickstoff das Kathodengefälle stark erhöht; beiläufig zeigt sich, dass das Gefälle der positiven Bahnstrecke durch Beimengung des Wasserdampfes in noch viel höherem Maasse gesteigert wird.

Der Wasserdampf wird durch die Glimmentladung zersetzt[1]): hat der Strom ursprünglich reinen Wasserdampf durchflossen, und wird darauf der Wasserdampf aus dem Apparat entfernt, so findet man Gas in demselben vor. Z. B. wurde die Pumpe und alles mit ihr verbundene auf 0,006 mm evacuirt, hierauf Wasserdampf bis zu 6 mm Druck zugelassen und ein Strom von 1290 Mikorampères 10 Minuten lang durch den Wasserdampf hindurchgeschickt. Nach Fortschaffung des übrig gebliebenen Wasserdampfes zeigte die Pumpe einen Druck von 0,113 mm an, wenn A Anode war, also bei einer positiven Bahnstrecke von 5,7 cm, einen Druck von 0,07—0,08 mm, wenn S Anode war, also bei einer positiven Bahnstrecke von 0,5 cm. Bei der dreifachen Stromstärke fand ich im letzteren Falle die zersetzte Wassermenge bei derselben Stromdauer nicht grösser; mit der Stromdauer wuchs die zersetzte Wassermenge nur langsam und näherte sich einem Grenzwerth.

1) Man vgl. über chemische Zersetzung durch die Glimmentladung W. Hittorff, Wied. Ann. 7. p. 613. 1879 u. O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 325. 1884.

§ 14. Obwohl nun nach dem vorigen Paragraphen Beimengung einer bedeutenden Menge Wasserdampfes zum Stickstoff das Kathodengefälle erhöht, so wird doch die Herabsetzung desselben durch Hinzufügung einer Spur Wasserdampfes zum Stickstoff dem Verständniss näher gebracht, wenn man als Ursache des Kathodengefälles mit A. Schuster[1]) eine chemische Reaction an der Kathode voraussetzt (§ 45—48) und sich dabei erinnert, dass Spuren fremder Gase, insbesondere auch des Wasserdampfes, als sogenannte „Contactsubstanzen"[2]) auf die chemische Reaction in einem Gasgemisch von dem allergrössten Einfluss sind. So verschwindet nach Pringsheim die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases bei Abwesenheit des Wasserdampfes fast vollständig[3]); durch Beimengung von $^5/_{1000}$ O wird die Wirkung des Lichts auf das Chlorknallgas im Verhältniss von 10 : 9,2 geschwächt.[4]) Die chemische Reaction in einem Gemenge von H_2, CO und O_2 wird durch Gegenwart von H_2O-Dampf wesentlich beeinflusst[5]); das Gemenge von CO + O wird nach Dixon[6]) erst nach Zufügung von etwas Feuchtigkeit durch den electrischen Funken zur Explosion gebracht. In noch engerer Beziehung zum Kathodengefälle, als diese Thatsachen, scheinen die von Faraday in der sechsten Reihe der Experim. Researches § 638—655 beschriebenen zu stehen (vgl. § 46).

Was die Natur der vorausgesetzten chemischen Reaction an der Kathode anlangt, so mag schon hier hervorgehoben werden, dass das angewandte Gas keineswegs reiner Stickstoff war, sondern unzweifelhaft Beimengungen von Sauerstoff[7]), Kohlenwasserstoffen u. a. Gasen enthielt; es liegt also zunächst kein Grund vor, an eine Dissociation des so sehr beständigen N_2-Molecüls zu denken.

§ 15. Das Verhalten des Kathodengefälles in trockenem

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. p. 329. 1884.

2) Ostwald, Allg. Chemie, **2.** p. 432. 1887.

3) Pringsheim, Tagebl. d. 59. Naturforschervers. Berlin p. 408. 1886.

4) R. Bunsen u. H. E. Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 481. 1857.

5) Horstmann, Berl. Ber. **32.** p. 805. 1876; Bunsen, Gasom. Meth. p. 349.

6) Dixon, Beibl. **6.** p. 267. 1882.

7) Deslandres, Compt. rend. **10.** p. 1256. 1885.

Stickstoff unterscheidet sich noch in einer weiteren merkwürdigen Beziehung von dem Verhalten in Stickstoff, dem eine Spur Wasserdampf beigemengt ist. In trockenem Stickstoff geht an Platinkathoden das Kathodengefälle durch die Wirkung des Stroms bis zu einem gewissen Werth in die Höhe, in schwach feuchtem Stickstoff bleibt es constant, mag die Kathode stromlos oder unter Strom in dem Gase verweilen.

Das Verhalten von Platinkathoden in trockenem Stickstoff zeigt Tab. I. p. 557. Die dritte Horizontalreihe dieser Tabelle giebt z. B. an, dass nach 92′ Strom an der Kathode P_1 das Kathodengefälle an ihr von 343 auf 366 Volts in die Höhe gegangen ist. Lässt man nach längerer Wirkung des Stromes eine Ruhepause eintreten (*R* in der Tabelle), so bringt nun erneuter Strom eine weitere Steigerung des Kathodengefälles hervor. In dem Fall der Tab. I ist, nachdem zu wiederholten malen der Strom nach längeren Ruhepausen an P_1 als Kathode gewirkt hat, das Kathodengefälle an P_1 von 343 auf 410, also um 67 Volts in die Höhe getrieben.

Die Ursache davon ist nicht eine Veränderung der Platinkathode durch den Strom; denn an der Kathode P_2, welche jedesmal nur so lange benutzt wurde, als zu den Bestimmungen nothwendig war, ist das Kathodengefälle mit in die Höhe gegangen, nämlich von 335 auf 390, also um 55 Volts.

Erneut man ferner das Gas, so geht das Kathodengefälle auf den alten Werth zurück.

Es wird also durch den Strom der Gasinhalt des Rohres geändert, und diese Veränderung pflanzt sich durch Diffusion auch zu der anderen Kathode fort; daher treten hier die Aenderungen immer etwas später ein.

An der Kathode, an welcher der Strom gewirkt hat, geht durch längere Ruhe das Kathodengefälle oft wieder etwas hinunter, ebenfalls durch Diffusion, indem das an ihr veränderte Gas gegen anderes ausgetauscht wird. Bei den Versuchen der Tab. I war ein Phosphorsäureballon von etwa $^1/_5$ l Inhalt mit dem Versuchsrohr in Verbindung, dasselbe aber mit dem Ballon von der Pumpe abgeschlossen. Lässt

man, wie in den Versuchen der folgenden Tabelle, das Rohr mit der Pumpe in Verbindung, so geht durch längere Ruhepause nach der Wirkung des Stromes das Kathodengefälle stärker zurück, indem jetzt Diffusion des geänderten Gases gegen unverändertes in ausgiebigerer Weise stattfinden kann.

Tabelle IV.[1])

Stickstoff $p = 1{,}01$. Platin $D = 0{,}2$.

Rohr III.

	P_1					P_2				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung	305	387	82	31	542	297	385	88	28	610
Nach 18^h R	298	398	100	28	508	305	406	101	26	542
„ 1^h S. an P_1	340	434	94	26	542	336	427	91	27	576
„ 4^h R	313	419	106	25	576	316	415	99	27	560
„ 40′ S. an P_1	353	451	98	—	881	—	—	—	—	—
„ 30′ S. an P_1	361	463	102	36	1150	351	452	101	27	576
„ 16^h R	321	436	115	26	542	319	445	126	28	542

Die Schwankungen der Werthe $E - e$ in Tab. I und IV sind nicht Versuchsfehlern zuzuschreiben; das positive Gefälle wächst nämlich nicht unbedeutend, wenn, wie zuweilen ohne bemerkbare Veranlassung geschieht, die Lichthaut an der Anode sich etwas vergrössert und Ansatz zur Büschelbildung zeigt.

Bei höherem Gasdruck tritt die Wirkung des Stromes weniger hervor, ist indessen auch hier nach der folgenden Tabelle bemerkbar.

Tabelle V.

Stickstoff $p = 0{,}70$. Platin $D = 0{,}2$.

Rohr III.

	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung	285	416	131	6,3	1476
18^h R	286	411	125	6,5	1459
84′ S. an der zweiten Kathode P' des Rohrs	293	419	126	—	1186
52′ S. an P	301	426	125	6,5	1355
17^h R	304	431	127	7,0	1459

Das Verhalten des schwach feuchten Stickstoffs zeigen die Tabellen II und III. p. 558. Tab. II ist das Rohr I mit schwach

1) Die Zahlen dieser Tabelle wie der folgenden fussen auf B_1 (§ 5).

feuchtem. Rohr II mit trockenem Stickstoff gefüllt, derselbe Strom wird durch beide Röhren hintereinander geleitet. In dem trockenen Rohr II wird durch 70′ Strom das Kathodengefälle um 36 Volts gesteigert, in dem schwach feuchten Rohr I durch denselben Strom kaum geändert. In Tab. III sind beide Röhren mit schwach feuchtem Stickstoff gefüllt; 71′ Strom lassen das Kathodengefälle hier in beiden Röhren völlig ungeändert.

An Aluminiumelectroden habe ich auch Vergrösserung des Kathodengefälles durch den Strom in trockenem Stickstoff erhalten, aber an verschiedenen Electroden in verschiedener Stärke und im allgemeinen schwächer, als bei Platin. In einem Fall erhielt ich Steigerung von 277 auf 330 Volts.

§ 17. Es fragt sich, durch welche Wirkung der Strom den Gasinhalt in trocknem Stickstoff ändert. Dies könnte dadurch geschehen, dass der Strom occludirte Gase aus den Electroden frei macht, und zweitens dadurch, dass er in dem vorhandenen Gasinhalt direct eine chemische Veränderung hervorbringt. Dass occludirte Gase durch den Strom frei gemacht werden, lässt sich direct beweisen; gleichwohl scheint in unserem Fall eine directe chemische Wirkung des Stromes mitzuspielen. Anderenfalls wäre nicht gut zu verstehen, dass durch Gegenwart einer Spur Wasserdampfs die Wirkung gänzlich aufgehoben wird, und weiter scheint durch längere Einwirkung des Stromes eine kleine Druckverminderung einzutreten (§ 18).

Dass in Stickstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und anderen Substanzen durch den Strom chemische Veränderungen hervorgebracht werden, beweisen die Erscheinungen des Nachleuchtens[1]); und es ist bekannt, dass diese Erscheinungen auch nur in gut getrocknetem Gase auftreten.[2])

1) A. Morren, Ann. de chim. et phys. (4) **4**. p. 293. 1865; Warburg, Beibl. **9**. p. 190. 1885. Als ich die continuirliche Glimmentladung in Gegenwart von Schwefelsäure an einer Platinkathode in Sauerstoff hervorbrachte, trat das Phänomen des Nachleuchtens sehr schön auf; dabei erfolgte eine schnelle Druckabnahme des Sauerstoffs, in 28′ von 6 auf 1,5 mm.

2) E. Goldstein, Sitzber. d. physik. Ges. 2. Febr. 1883; s. auch H. Hertz, Wied. Ann. **19**. p. 83. 1883.

Für die fraglichen chemischen Wirkungen spricht auch ein Beobachtung A. Schuster's.[1])

Wendet man nach diesem ein mit Stickstoff gefülltes, aus zwei durch einen capillaren Theil getrennten Abtheilungen bestehendes Entladungsgefäss an, von denen die eine die Anode, die andere die Kathode enthält, so wird zunächst nach einiger Zeit das Spectrum des negativen Pols allein in der negativen Hälfte und im capillaren Theil gesehen. Kehrt man dann den Strom um, so sieht man zuerst das negative Spectrum im ganzen Rohr, es verschwindet dann allmählich aus der positiven Hälfte, und derselbe stationäre Zustand, wie zuvor, stellt sich ein.

Welche Substanzen übrigens als Verunreinigungen bei meinen Versuchen die Wirkung bedingen, lasse ich gänzlich unentschieden.

§ 18. Ueber Druckänderungen, welche die durch den Strom hervorgebrachten chemischen Veränderungen des Gasinhalts etwa begleiten mögen, ist durch die Töpler-Hagen'sche Pumpe nichts Sicheres zu ermitteln. So konnte für die Tab. I verzeichnete Versuchsreihe, welche sich über einen Zeitraum von vier Tagen erstreckte, gar keine Druckänderung nachgewiesen werden. Ich habe bei anderen Versuchen mit trocknem Stickstoff gewöhnlich eine Druckverminderung beobachtet, wenn der Strom längere Zeit gewirkt hatte, z. B. von 1,153 auf 1,139, von 1,291 auf 1,274 mm und ähnliche Werthe. Für schwach feuchten Stickstoff habe ich nie eine Druckverminderung erhalten. Diese Angaben sind indessen eher als ein Beleg für die Dichtigkeit des Apparats zu betrachten, als dass man aus ihnen etwas Sicheres über die fraglichen Druckänderungen entnehmen könnte. Jedenfalls sprechen jene Angaben dafür, dass die chemischen Veränderungen des Gasinhalts nur einen sehr kleinen Theil desselben betreffen.

§ 19. Nun ist das Kathodengefälle für Platin in schwach feuchtem Stickstoff zu 260 Volts, in trocknem Stickstoff nach längerer Einwirkung des Stroms zu 410 Volts gefunden. Man kann daher behaupten, dass je nachdem dem Stickstoff diese

1) A. Schuster, Phil. Trans. **170**. p. 41. 1879.

oder jene Spuren fremder Gase beigemengt sind, das Kathodengefälle zwischen den obigen Zahlen variirt, d. h. um 54 Proc. des kleineren Werthes. Für Aluminiumkathoden ergaben sich unter gleichen Bedingungen die Werthe 230 und 330, also ein Unterschied um 44 Proc. des kleineren Werthes.

Dieses Resultat scheint mir von Bedeutung zu sein; es zeigt, dass weder aus den vorliegenden, noch auch, wie wohl hinzugefügt werden darf, aus irgend welchen anderen bis jetzt angestellten Versuchen auf das Kathodengefälle in einem absolut reinen Gase auch nur ein approximativer Schluss geführt werden kann; dass also die Frage nach dieser Grösse noch eine gänzlich offene ist.

Die hier in Frage kommenden Beimengungen fremder Gase sind freilich in Bezug auf ihre Messbarkeit sehr klein zu nennen; man darf aber nicht vergessen, dass sie bei den kleinen angewandten Gasdrucken von 1—2 mm Quecksilber einen nicht unerheblichen Bruchtheil des Gasgemisches bilden können. Betrüge z. B. der Partialdruck einer fremden Beimengung 0,001 mm Quecksilber, so machte sie $^1/_2$—1 pro Mille des ganzen Gasinhaltes aus. Erinnert man sich nun, wie bedeutend durch procentisch noch viel kleinere Beimengungen das electrische Verhalten eines Electrolyten wie des Wassers geändert wird, so erscheinen die erhaltenen Resultate weniger auffällig.

§ 20. Im § 15 wurde gezeigt, dass in schwach feuchtem Stickstoff das Kathodengefälle durch Anwendung des Stromes keine oder nur unbedeutende Aenderungen erleidet.

Lässt man ferner Röhren mit schwach feuchtem Stickstoff — d. h. ohne Verbindung mit einem Trockenmittel — abgeschlossen stehen, so erfährt in ihnen das Kathodengefälle auch in längeren Zeiträumen nur sehr unbedeutende Aenderungen. So wurden am 8. November von zwei Röhren, 4,2 cm lichtweit und 15 cm lang, die eine mit einer 0,2 cm starken Platin-, die andere mit einer ebenso starken Aluminiumkathode, beide ferner mit den entsprechenden Anoden und Sondendrähten versehen, mit Stickstoff von 1,2 mm Druck gefüllt, von der Pumpe abgeschmolzen und nun vier Monate lang beobachtet. Etwa am 14. November war das Kathodengefälle

in beiden Röhren constant geworden und zeigte am Aluminium den Werth 230, am Platin den Werth 260 Volts. Im Mittel aus vielen kaum um 1% voneinander abweichenden Bestimmungen ergab sich das Kathodengefälle:

	am Aluminium	am Platin
14. November	230	260
Zweite Hälfte November .	228	256
December	231	256
Januar	233	260
Februar.	233	261

Die Stromintensität bei diesen Bestimmungen betrug 700—1200 Mikroampères.

Die Angaben für Aluminium sind völlig genau und nicht mit der am Platin etwas hervortretenden, im § 8 besprochenen Unsicherheit behaftet.

Wegen dieser Constanz des Kathodengefälles in schwach feuchtem Stickstoff eignen sich Versuche mit diesem Gasinhalt zur Beantwortung einiger das Kathodengefälle betreffenden Fragen.

§ 21. Solange das Glimmlicht hinreichend weit von der Röhrenwand entfernt bleibt, ist das Kathodengefälle unabhängig von der Röhrenweite. Dies zeigt Tab. III. p. 558, in welcher Rohr I 3,1 cm, Rohr II 4,7 cm lichtweit ist. Kathodengefälle e und Länge l des Glimmlichts sind in beiden Röhren gleich, dabei ist das positive Gefälle $E - e$ in dem engeren Rohr grösser, als in dem weiteren. Die Dicke des Glimmlichts betrug etwa 0,8 cm.

§ 22. Das Kathodengefälle ist weiter unabhängig von der Drahtdicke. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle VI.

Stickstoff $p = 1{,}30$. Platin $\begin{cases} P: D = 0{,}2, \\ p: D = 0{,}13. \end{cases}$

	Rohr II						Rohr III						
	P_1			p_1			P_2			p_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung	308	45	23	306	40	33	322	55	32	304	55	42	711
17h R	298	40	21	295	40	30	294	49	28	290	52	34	678
24h R	288	40	22	290	40	24	282	55	26	282	52	33	627

In die Röhren II und III sind je zwei Platinkathoden P und p von bezüglich 0,2 und 0,13 cm Dicke eingesetzt. Gleich nach der Füllung mit trocknem Stickstoff sind in Rohr III die Werthe von e bei P_2 und p_2 allerdings erheblich verschieden. Solche Verschiedenheiten trifft man oft auch an Drähten gleicher Dicke an, sie gleichen sich aber in der Regel aus, wenn die Drähte hinreichend lange in dem Gase verweilen. Es scheint sich mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Metall herzustellen. 41 Stunden nach Abschluss der Röhren von den Trockenapparaten ist e für P_2 und p_2 genau gleich, für P_1 und p_1 nicht um 1% verschieden gefunden. Unterschiede in der Länge des Glimmlichts, wie sie sich hier an den Drähten P_1 und P_2 ohne angebbaren Grund zeigen, kommen öfter vor. Das Kathodengefälle ist in diesem Fall noch nicht auf den Werth von ungefähr 260 Volts gesunken, welcher als der schwach feuchtem Stickstoff entsprechende bezeichnet wurde. Je nachdem zu Anfang des Versuchs das Rohr mehr oder weniger trocken ist, dauert es nämlich längere oder kürzere Zeit, bis jener Werth sich herstellt. So ergab sich bei einem anderen Versuch für einen Druck von 1,6 mm das Kathodengefälle:

18^h nach Abschluss vom Trockenapparat. .	284
nach weiteren 24^h	280
„ „ 12 Tagen	263

Anders als drahtförmig gestaltete Kathoden habe ich nicht untersucht.

§ 23. Es wurde schon § 9 erinnert, dass nach Hittorf das normale Kathodengefälle unabhängig von der Stromstärke ist. Zuweilen findet man allerdings bei Vergrösserung der Stromstärke und damit der Länge des Glimmlichts das Kathodengefälle zuerst wachsend; nach einigen Minuten geht es aber in der Regel auf den anfänglichen Werth zurück. Die anfängliche Steigerung rührt wohl daher, dass neue Partien der Kathode in das Glimmlicht hineingezogen wurden, und das Gleichgewicht zwischen diesen Partien und dem Gase noch nicht erreicht war (§ 22). Die kleinen bleibenden Unterschiede von einigen Procenten, die man zuweilen bei

verschiedenen Stromstärken erhält, dürften secundären Ursachen, insbesondere Temperaturänderungen bezüglich durch solche bedingten Aenderungen in dem Gleichgewicht zwischen Metall und Gas zuzuschreiben sein.

§ 24. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Kathodengefälles vom Druck des Gases eignet sich schwach feuchter oder trockener Stickstoff begreiflicherweise schlecht. Indem ich bei trockenem Stickstoff gleich nach Einfüllen des Gases möglichst schnell von grösseren zu kleineren Drucken überging, fand ich an einer Aluminiumkathode, als der Druck von 5,8 auf 1,1 mm erniedrigt wurde, das Kathodengefälle stufenweise von 257 auf 250 Volts abnehmend. Zur Untersuchung dieses Punktes eignen sich besser Versuche in trockenem Wasserstoff, welche für Aluminiumkathoden sehr nahe Unabhängigkeit des Kathodengefälles vom Druck ergaben (§ 34). Für Kathoden aus anderem Material fand ich das Kathodengefälle mit abnehmendem Druck etwas zunehmend, aber auch nur wenig variabel.

Das Kathodengefälle ist nun die Arbeit, welche im negativen Glimmlicht für jede Einheit übergehender Electricitätsmenge von den electrischen Kräften geleistet wird. Diese Arbeit ist nach Vorstehendem bei unendlich langer Kathode (§ 9) unabhängig von der Stromstärke, bei hinreichend grosser Röhrenweite unabhängig von dieser, unabhängig von der Drahtdicke und mit dem Druck des Gases in einigen Fällen garnicht, in anderen nur wenig variabel.

§ 25. Ueber die Beziehung des Kathodengefälles zu der chemischen Natur der Kathode habe ich einige Versuche in schwach feuchtem Stickstoff gemacht. Es wurden die beiden Röhren II und III (§ 6) benutzt, die gemeinschaftlich gefüllt und sodann voneinander und von den Trockenapparaten abgeschlossen wurden. Jede enthielt als Kathoden einen Platindraht (P, P') und einen Draht aus dem anderen mit dem Platin zu vergleichenden Material (M, M'). Der Strom wurde jedesmal durch beide Röhren hintereinander geleitet, also zuerst etwa durch P, M', sodann durch P', M als Kathoden, und es wurden jedesmal die Werthe e, E, l gemessen. Auf diese Weise gewinnt man zugleich ein Urtheil darüber, in-

wieweit zufällige, d. h. nicht controlirbare Unterschiede verschiedener Drahtstücke einer Sorte das Kathodengefälle beeinflussen. Es wurden Pt, Al, Zn, Cu, Fe geprüft. Ich setze die Versuche in der Reihenfolge, in welcher ich sie anstellte, hierher. Jede Versuchsreihe wurde über mehrere Tage erstreckt, damit der stationäre Zustand sich herstellte. Nach jeder Reihe constatirte ich, dass der Apparat dicht gehalten hatte. Der Druck betrug überall 1,2—1,3 mm. Sichtbare Veränderungen der Kathoden durch den Strom traten kaum ein; nur die Kupferkathoden zeigten sich hinter der Stelle, an welcher das Glimmlicht gewirkt hatte, etwas angelaufen.

Tabelle VII.

Stickstoff $p = 1{,}19$. Platin $D = 0{,}2$. Zink $D = 0{,}21$.

	Rohr II							Rohr III						
	P_1			Zn_1				P_2			Zn_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	$i_{P_1Zn_2}$	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	$i_{Zn_1P_2}$
Gleich nach Füllung	311	53	30	288	50	32	780	294	52	33	281	61	30	796
3h R	282	49	31	275	48	29	780	290	52	35	275	60	34	780
39′ S. an P_1Z_2	286	51	33	—	—	—	—	—	—	—	268	63	32	—
18h R	268	59	28	272	40	27	711	264	54	28	263	59	25	762
32′ S. an Z_1P_2	264	40	25	265	37	25	745	267	56	34	263	61	32	745
20h R	266	37	24	265	33	21	671	265	44	27	260	53	21	678
70′ S. an Z_1P_2	259	38	23	262	35	19	644	268	48	28	258	56	25	644
3h R	261	38	27	262	34	25	678	263	42	28	257	53	28	678

Tabelle VIII.

Stickstoff $p = 1{,}34$. Platin $D = 0{,}2$. Aluminium $D = 0{,}2$.

	Rohr II						Rohr III						
	P_1			Al_1			P_2			Al_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i
	262	39	21	233	35	16	279	44	25	235	—	17	598
1h S. an P_1Al_2	265	40	22	232	35	16	267	48	25	236	47	21	627
24h R	258	45	25	224	35	20	265	51	30	230	42	26	942
15h R	258	42	24	225	33	18	259	42	26	225	40	21	914
40′ S. an Al_1P_2	254	41	—	221	33	18	261	47	30	226	41	—	908
22h R	259	42	22	223	36	17	259	42	27	225	38	21	861
70′ S. an Al_1P_2	256	41	19	221	33	16	260	48	27	226	39	20	857

Tabelle IX.

Stickstoff $p = 1{,}17$. Platin $D = 0{,}2$. Kupfer $D = 0{,}2$.

	Rohr II						Rohr III						
	P_1			Cu_1			P_2			Cu_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i
	316	55	33	288	62	35	292	47	33	279	66	32	661
4^h R	292	51	32	278	66	33	286	44	33	273	55	31	678
20^h R	283	45	30	272	53	32	271	42	29	260	49	27	711
24^h R	267	44	28	259	49	30	267	41	28	257	48	27	711
70′ S. an P_1 Cu_2	268	50	28	253	56	27	263	48	25	257	53	27	678
22^h R	264	53	28	255	56	30	263	48	28	255	53	28	881
1^h S. an P_1 Cu_2	265	59	29	254	62	26	262	50	26	253	55	28	755
3^h R	261	61	—	252	60	28	263	50	28	249	62	—	762
18^h R	263	60	25	254	60	24	263	51	24	256	55	23	668

Tabelle X.

Stickstoff $p = 1{,}32$. Platin $D = 0{,}2$. Stahl $D = 0{,}2$.

	Rohr II						Rohr III						
	P_1			Fe_1			P_2			Fe_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i
	305	66	33	290	60	38	275	86	36	280	85	39	796
22^h R	268	62	28	273	53	28	272	71	31	273	65	31	892
24^h R	263	60	26	262	57	24	266	75	24	266	53	26	872
24^h R	260	55	—	263	50	—	265	74	—	267	65	—	892
68′ S. an P_1 S_2	261	66	25	263	53	24	264	67	25	270	49	25	897
24^h R	257	49	—	262	41	22	263	72	25	266	59	—	892

Man sieht aus den Tabellen:

1. dass, wie schon früher erwähnt, die besonders bei Platin beobachteten anfänglichen Unterschiede in den Werthen von e für verschiedene Exemplare einer Drahtsorte sich mit der Zeit mehr und mehr ausgleichen und schliesslich fast ganz verschwinden,

2. dass nennenswerthe Unterschiede in den Werthen von e für Pt, Zn, Fe sich nicht ergeben,

3. dass in schwach feuchtem Stickstoff e für Kupfer etwa um 3 Proc., für Aluminium etwa um 15 Proc. kleiner als für Platin gefunden wurde.

Die Aenderungen in den Werthen von e, welche durch längere Einwirkung des Stromes zuweilen eintreten, sind, obwohl von einer gewissen Regelmässigkeit, doch überall so

klein, dass eine Discussion derselben vorläufig nicht am Platze zu sein scheint.

§ 26. Ich habe auch einige Versuche mit Graphitkathoden, nämlich runden 0,2 cm dicken Faber'schen Bleistiften gemacht. Zur Vermeidung der Diffusion der atmosphärischen Luft durch den Graphit darf kein Theil desselben in die Luft hineinragen; der Stift ist an einer Auskehlung mit Platindraht umwickelt, welcher durch die Siegellackkittung hindurchgeht und die Leitung vermittelt. Gebraucht man harte Stifte (Faber Nr. 5) als Kathoden, so blitzen Lichtpünktchen an ihnen auf, man sieht glühende Kohletheilchen nach vielen Richtungen hin fortgeschleudert und hie und da an der Glaswand reflectirt[1]); das Telephon kommt dabei nicht zur Ruhe. Bei weichen Stiften (Faber Nr. 2) sieht man kein Fortschleudern von glühenden Kohletheilchen und erhält den Strom continuirlich. Nach längerer Einwirkung desselben ändert sich aber die Farbe des Glimmlichts in ein bläuliches Weiss um, und werden im Spectroskop die Felder des CO sichtbar; die Pumpe zeigt dann einen erheblichen Druckzuwachs an. Die Resultate der folgenden Tabelle haben daher nur eine geringe Bedeutung. Es sind nur die Werthe des Kathodengefälles verzeichnet.

Tabelle XI.

Stickstoff $p = 1{,}17$. Platin $D = 0{,}2$. Graphit $D = 0{,}2$.

	Rohr II		Rohr III		
	P_1	K_1	P_2	K_2	i
	325	259	287	270	711
45′ S.	274	—	—	—	711
24^h R	272	254	268	250	711
24^h R	265	256	273	256	678
90′ S. an P_1K_2	268	256	270	271	610

Der ursprüngliche Druck betrug 1,17 mm. Als nach Beendigung des Versuchs Rohr II gegen die Pumpe geöffnet wurde, zeigte jene einen Druck von 1,22 mm an; als auch Rohr III, in welchem der Strom längere Zeit an der Kohle gewirkt hatte, geöffnet wurde, einen Druck von 1,28.

1) Man vgl. eine ähnliche Beobachtung von Crookes an Erbinerde, Beibl. 5. p. 512. 1881.

Dort, wo das Glimmlicht an den Graphitkathoden gewirkt hat, sind diese matt geworden.

Grössere und interessantere Unterschiede des Kathodengefälles, als im Stickstoff, ergeben sich für Kathoden aus verschiedenem Material in Wasserstoff; ich gehe nun zu dem Verhalten dieses Gases über.

§ 27. Wasserstoff wurde aus dem Zink, welches im Handel als chemisch reines vorkommt, und angesäuertem Wasser bereitet, das auf 1 l destillirtes Wasser 80 ccm reine Schwefelsäure enthielt. Die Flüssigkeit wurde durch längeres Auskochen von Luft möglichst befreit; ferner wurde im oberen Behälter des Kipp'schen Apparates zur Vermeidung der Diffusion der Luft eine Wasserstoffatmosphäre hergestellt und diese von der Luft abgeschlossen. Trotz dieser und anderer Vorsichtsmaassregeln kam das Stickstoffspectrum erster Ordnung in dem Gase nicht zum Verschwinden. Das Gas passirte zunächst zur Beseitigung von Phosphor und Arsen zwei Liebig'sche Kugelapparate mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt, sodann zwei ungefähr 50 cm lange Röhren, von denen die eine Stücke kaustischen Kalis, die andere abwechselnde Schichten von Phosphorsäureanhydrid und Glasperlen enthielt. Ohne Einschaltung des Kaliumpermanganats bildete sich durch die Einwirkung des Stromes auf den Kathoden ein wohl von *P* oder *As* herrührender Anflug, welcher die Versuche störte. Das Kaliumpermanganat wird nach einigen Tagen durch den Wasserstoff gänzlich entfärbt; nichtsdestoweniger zeigte sich auch dann noch die Vorlage ausreichend, um die störenden Substanzen abzuhalten.

§ 28. Es ergab sich zunächst, dass beim Wasserstoff Beimengung einer sehr kleinen Menge Wasserdampfes — entgegen dem beim Stickstoff beobachteten Verhalten — das Kathodengefälle in die Höhe treibt. Am einfachsten weist man dies nach, indem man mit den Versuchsröhren zwei durch Hähne verschliessbare Ballons verbindet, von denen der eine das nach der Formel $SO_3 + 2H_2O$ hergestellte Gemisch von Schwefelsäure und Wasser (§ 12), der andere Phosphorsäureanhydrid enthält. Je nachdem alsdann der schwache Wasserdampfdruck hergestellt oder fortgenommen wird, erhält

man grösseres oder kleineres Kathodengefälle. Die folgende Tabelle zeigt dies für Pt, Al, Mg; bis zur gehörigen Trocknung, resp. Durchfeuchtung des Gases musste, wie man sieht, längere Zeit gewartet werden.

Tabelle XII.

Wasserstoff $p = 2{,}3$.
Platin $D = 0{,}2$. Aluminium $D = 0{,}2$. Magnesium $D = 0{,}17$.

	Rohr II							Rohr III						
	P_1				P_2			Al				Mg			
	e	E	E	e	e	E	E	e	e	E	E	e	E	$E-e$	
Gleich nach Füllung von Phosphors. abgesperrt, mit $SO_3 + 2H_2O$ verbunden	341	382	41		330	372	42	220	254	34		195	231	36	1033
n. $\frac{1}{2}$ h R	344	387	43		351	391	40	221	255	34		207	243	36	993
15 h R	352	400	48		356	401	45	236	—	—		—	—	—	1045
Von $SO_3 + H_2O$ abgesperrt, mit Phosphors. verbunden															
n. 1 h R	338	381	43		340	381	41	211	244	33		—	—	—	1067
5 h R	329	370	41		330	370	40	206	239	33		200	233	33	1146

Lässt man daher ein mit Wasserstoff gefülltes, von Trockenmitteln abgesperrtes Rohr stehen, so wächst das Kathodengefälle mit der Zeit durch den von den Wänden sich ablösenden Wasserdampf mehr oder weniger, je nachdem das Rohr mehr oder weniger gut getrocknet war.

In trockenem Wasserstoff findet eine Steigerung des Kathodengefälles durch den Strom anscheinend nur dann statt, wenn durch denselben occludirte Gase aus den Electroden freigemacht werden (§ 33 u. f.).

§ 29. Nachdem dieses festgestellt war, wurde der Wasserstoff in möglichst trockenem Zustande angewandt, indem stets ein Phosphorsäureballon mit dem Versuchsrohr in Verbindung blieb.

Es ergab sich nun, dass, wenn der Wasserstoff auf einen gewissen Grad der Reinheit gebracht wird, dann dem röthlichen negativen Glimmlicht α ein ähnlich gestaltetes β sich superponirt, das aber kürzer, dicker und von grüner Farbe ist (Fig. 5). Dasselbe tritt bei höheren (10 mm), wie bei

tieferen Drucken auf, dehnt sich bei fortschreitender Verdünnung bei constanter Stromstärke in die Dicke und Länge aus, bleibt aber dabei immer kürzer und dicker, als das andere. Im Spectralapparat konnte ich in diesem Licht nur die zwei Linien der Wellenlängen 546 und 436 erkennen, welche dem Quecksilber angehören. Es ist schon hiernach sehr wahrscheinlich, dass jenes grüne superponirte Glimmlicht vom Hg-Dampf herrührt; zur Gewissheit wird dies dadurch, dass, wenn die Gegenwart des Hg-Dampfes ausgeschlossen wird, das grüne Licht fehlt. Den Hg-Dampf hielt ich nach Cornu[1]) von dem Versuchsrohr ab, indem ich zwischen dasselbe und die Pumpe zwei 2,2 cm weite verticale U-Röhren einschaltete, welche in den inneren einander zugekehrten Schenkeln auf etwa 30 cm Länge mit Stücken möglichst reinen Schwefels, in den äusseren voneinander abgekehrten Schenkeln mit gereinigten Kupferdrehspähnen angefüllt waren. Der Schwefel hält das Hg, das Kupfer den Schwefeldampf ab. Nach Einschaltung dieser Röhren fiel jenes grüne Licht fort, und war die Hg-Linie in dem Spectrum des negativen Glimmlichtes nur sehr schwach erkennbar.

§ 31. Auf das Kathodengefälle hat die Gegenwart des Hg-Dampfes und das grüne Licht keinen merklichen Einfluss, obgleich dann die Hg-Linien bei weitem die hellsten im Spectrum sind.

Dagegen wird die Oberfläche der Aluminiumkathode, besonders bei starker Verdünnung des Gases, in Gegenwart von Hg-Dampf verändert.

Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich in nahezu Hg-freiem Wasserstoffgas mit polirten Aluminiumkathoden anstellte, habe ich niemals eine Veränderung derselben durch den Strom bemerken können. Wenn aber solche Aluminiumkathoden in Gegenwart von Hg-Dampf längere Zeit den Strom geleitet haben, so zeigen sie in der Regel, an die feuchte Luft gebracht, zunächst einen gelblich weissen Anflug, und nach einiger Zeit sieht man hier und da weissliche Haarwülste aus dem Draht hervorwachsen.

1) A. Cornu, Journ. de phys. (2) 5. p. 100. 1886.

Dieselbe Erscheinung erhält man in verstärktem Maasse, wenn man einen amalgamirten Aluminiumdraht — amalgamirt etwa durch Eintauchen in Quecksilber unter Kalilauge und darauf folgendes Abreiben — der Luft aussetzt.[1]) Es scheint daraus zu folgen, dass Aluminiumkathoden unter Einwirkung des Stromes Quecksilberdampf aufnehmen.

Ich habe in einem besonderen Versuche zwei Röhren mit Aluminiumkathoden versehen und dem Inhalt der einen Röhre Quecksilberdampf beigemengt, indem ich in den Phosphorsäureballon derselben ein Fläschchen mit Quecksilber hängte; der Inhalt der anderen Röhre wurde quecksilberfrei gehalten. Die Kathoden beider Röhren wurden demselben Strome unter denselben Verhältnissen ausgesetzt. Nur in dem Hg-haltigen Gase zeigten sich die Drähte in der beschriebenen Weise verändert. Die Aufnahme des Hg-Dampfes erfolgt besonders energisch bei kleineren Drucken (etwa 0,25 mm) und wurde sowohl im H-, wie im N-Vacuum beobachtet.

Nach Hittorf wird die Oberfläche des Aluminiums durch das negative Glimmlicht aufgelockert. „Fast immer bedecken sich Drähte dieses Metalls, welche in verdünnten Medien längere Zeit als Kathode gedient haben, auf grösseren oder kleineren Strecken der Oberfläche mit weissen Haaren von Thonerde, wenn die Luft zugelassen wird. Diese Oxydirbarkeit bei niederer Temperatur besitzt bekanntlich das fein zertheilte Metall.“[2]) Bei den Hittorf'schen Versuchen war der Hg-Dampf nicht abgehalten; es ist daher möglich, dass die von Hittorf beobachtete Erscheinung vom Hg-Dampf herrührt.

§ 32. Man könnte meinen, dass das § 29 beschriebene grüne Glimmlicht zum Theil von Hg herrührt, das an der Aluminiumoberfläche aufgenommen ist. Dies ist indessen nicht der Fall; denn wenn das Gas auf den erforderlichen Grad der Reinheit gebracht ist, tritt das grüne Licht an Kathoden auf, an welchen vorher noch gar kein Strom ge-

1) A. P. Laurie, Phil. Mag. (5) 22. p. 214. 1886.
2) W. Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 23. 1869.

wirkt hat, die also noch kein Hg aufgenommen haben. Ferner wird das grüne Licht bedeutend abgeschwächt, wenn man die Phosphorsäurekugel in Kältemischung stellt, und tritt wieder stärker hervor, wenn nach Entfernung der Mischung die Kugel wieder Zimmertemperatur angenommen hat.

In welcher Beziehung das in mehrfacher Hinsicht räthselhafte grüne Licht zu dem electrischen Strome steht, muss hier gänzlich unentschieden bleiben.

Sämmtliche im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in nahezu Hg-freiem Wasserstoff angestellt.

§ 33. Ein mit Aluminiumkathoden versehenes Versuchsrohr wurde mit trockenem Wasserstoff gefüllt, auf einen kleinen Druck evacuirt und das Kathodengefälle genommen. Dann wurde bis zu einem sehr kleinen Druck ausgepumpt, indem dabei zur Befreiung der Kathode von occludirten Gasen der Strom fortwährend an derselben wirkte. Das Freiwerden occludirten Gases, das, durch den Strom leuchtend gemacht, Felder des CO im Spectralapparat zeigte, konnte durch Druckmessung an der Pumpe verfolgt werden. Es wurde hierauf frischer Wasserstoff eingeleitet, ausgepumpt, wieder das Kathodengefälle genommen und dabei auch die Veränderung desselben mit der Zeit beobachtet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe.

Tabelle XIII.

Wasserstoff. Rohr IV. Aluminium $D = 0{,}2$.

		p	e	E	$E-e$	i
Füllung 1		3,8	201	247	46	—
„ 2		3,6	186	230	44	1250
	18^h R	„	197	239	42	1150
Füllung 3		3,8	188	233	45	1420
	4^h R	„	190	236	46	„
	1^h S.	„	200	246	46	„
	18^h R	„	201	244	43	1390
Füllung 5		1,85	191	231	40	1360
	14^h R	„	191	230	39	1290
Füllung 6		6,6	188	268	80	3220
	16^h R	„	189	268	79	3620

Aus diesen und ähnlichen Versuchen geht hervor:

1. Dass bei den ersten Füllungen auch ohne längere Einwirkung des Stromes Zunahme des Kathodengefälles mit der Zeit erfolgt, und dass diese Zunahme durch die Einwirkung des Stromes auf die Kathode beschleunigt wird.

2. Dass aber, je öfter die Füllung erneut, und je mehr die Kathode von occludirten Gasen befreit wird, desto geringer jene Veränderungen des Kathodengefälles mit der Zeit werden.

Bei der fünften Füllung der obigen Versuchsreihe, ist bei 1,85 mm Druck in 14 Stunden gar keine Veränderung eingetreten. Es ist kein Zweifel und wird weiter unten durch andere Versuchsreihen bestätigt, dass die Steigerung des Kathodengefälles ihren Grund in kleinen Mengen frei werdender fremder Gase hat, die hauptsächlich aus den Electroden stammen, und deren Freiwerden durch den Strom befördert wird.

§ 34. Da es nun nach dem Vorstehenden durch das beschriebene Reinigungsverfahren gelingt, das Kathodengefälle längere Zeit hindurch constant zu erhalten, so kann man für diesen Fall den Einfluss des Druckes auf das Kathodengefälle ziemlich sicher untersuchen, wenn man die Versuche bei verschiedenen Drucken möglichst schnell hintereinander macht. Das Kathodengefälle ergibt sich dann nach der folgenden Tabelle nahe unabhängig vom Druck.

Tabelle XIV.

Wasserstoff. Rohr IV. $D = 0{,}2$.
Vierte Füllung.

p	e	$E - e$	i
9,5	191	139	6140
6,4	190	103	4740
4,4	190	70	4810
3,0	189	50	2640
1,79	191	40	1730
1,20	192	39	1360
0,80	191	39	508

Je reiner das Wasserstoffgas wird, destomehr geht nach § 33 das Kathodengefälle hinunter; bei dem höchsten Grad

der Reinheit, den ich in meinem Apparat erreichen konnte, zeigt Aluminium hier ungefähr den Werth 190 Volts des Kathodengefälles. Bei anderen Metallen scheint das Kathodengefälle mit abnehmendem Druck etwas zuzunehmen, wie aus den folgenden Paragraphen hervorgeht; es werden indess hier die Versuche durch verschiedene Nebenumstände mehr als bei Aluminium gestört.

§ 35. Wichtiger für den Ursprung des Kathodengefälles als die Beziehung zum Druck scheint mir die Veränderung des Kathodengefälles zu sein, welche der Strom, im Wasserstoff längere Zeit angewandt, bei gewissen Metallen dadurch hervorbringt, dass er die Oberfläche der Metalle verändert.

Nachdem ich durch vorläufige Versuche diese Veränderung erkannt hatte, habe ich zu möglichst sicherer Feststellung dieses Verhaltens im allgemeinen in demselben Rohr zwei Kathoden aus demselben Metall angewandt und eine derselben der Einwirkung des Stromes unterworfen, während an der anderen der Strom nur so lange wirkte, als für die Messung nothwendig war. Es waren also beide Kathoden stets von demselben Gase umgeben, und die Vergleichung der beiden ergab die Wirkung längerer Stromdauer auf die Oberfläche.

Bezüglich dieser Wirkung lassen sich die Metalle in drei Gruppen theilen, von denen die erste die edlen Metalle (Pt, Ag) umfasst, die zweite Gruppe bilden die Metalle mit mässiger Verwandtschaft zum Sauerstoff (Zn, Fe, Cu), welche durch den Strom leicht zerstäubt werden, in die dritte gehören die Metalle mit grosser Verwandtschaft zum Sauerstoff (Al, Mg), welche durch Ströme mässiger Stärke, wie sie hier angewandt wurden, nicht merklich zerstäubt werden.

§ 36. Die folgende Tabelle enthält die mit Pt angestellten Versuche.

Tabelle XV.

Wasserstoff. Rohr V. Platin $D = 0{,}2$.

Erste Füllung.

		P_2			P_1		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	9,8	317	116	3940	—	—	—
	6,3	319	71	2070	—	—	—
	4,2	322	51	1860	—	—	—
	2,8	329	43	1290	—	—	—
	1,8	331	42	644	329	—	—
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an P_2 geschlossen.							
	9,2	297	98	3360	—	—	—
	6,0	299	71	3390	—	—	—
	4,0	301	49	2170	—	—	—
	2,6	303	39	1390	—	—	—
16^h R	„	313	38	1290	—	—	—
nach kurzem starken Strom an P_1	„	321	42	1390	321	43	1390
nach 35′ S. an P_2	„	326	41	1820	325	45	1290
„ 15′ R	„	328	42	—	327	44	—
Evacuirt ohne Strom u. frisches Gas zugelassen	2,3	314	37	1320	314	42	1290
22^h R	„	315	38	1220	315	40	1220
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an P_2 geschlossen.							
	9,5	297	106	3620	295	113	3620
	6,2	298	80	3760	299	77	3720
	4,1	298	53	2000	299	51	2030
	2,8	304	44	2000	307	43	2000
	1,72	308	38	1320	308	42	1290
14^h R	„	316	38	1250	313	43	1220
39′ S. an P_1	„	320	40	1190	323	40	1190
12′ R	„	321	39	1190	322	40	1190
Vierte Füllung, beim Auspumpen wurde kein Strom angewendet.							
	2,7	316	41	1220	313	37	1220
	9,3	297	91	3390	294	97	3360
14^h R	„	297	93	3120	296	92	3120
38^h R	„	300	92	3360	297	97	3360
72^h R	„	303	89	2400	301	91	2440

Diese Tabelle zeigt, dass die Platinoberfläche durch die Anwendung des Stromes in Bezug auf das Kathodengefälle nicht verändert wird. Denn die Kathode P_1, an welcher der Strom nur äusserst wenig gewirkt hat, ergibt dasselbe Kathodengefälle als die Kathode P_2. Die Reihe zeigt ferner

die Erhöhung des Kathodengefälles durch Freiwerden occludirter Gase (zweite und dritte Füllung) und scheint endlich zu lehren, dass das Kathodengefälle hier mit abnehmendem Druck etwas zunimmt. Wo die Angaben über e fehlen, war der Strom nicht continuirlich oder das Glimmlicht nicht normal.

§ 37. Folgende Tabelle enthält die Resultate für Silber.

Tabelle XVI.

Wasserstoff. Rohr IV. Silber. $D = 0{,}22$.

Erste Füllung.

		S_2			S_1		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	9,4	271	—	3050	274	—	3050
	6,2	295	—	8020	307	—	7020
	4,1	303	—	3180	308	—	2920
	2,8	310	—	1490	306	41	1560
	1,9	314	—	—	304	—	—
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an S_2 als Kathode geschlossen.							
	10,7	286	159	7280	279	127	3520
	7,1	290	92	3010	286	—	—
	4,8	294	82	4270	292	—	—
	3,2	301	50	1730	—	—	—
	1,98	308	51	1150	—	—	—
14^h R	„	309	56	1050	—	—	—
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an S_2 als Kathode geschlossen.							
	10,5	287	142	6140	—	—	—
$70'$ R	„	288	140	6000	—	—	—
	6,9	291	86	3160	—	—	—
	4,7	296	62	2370	—	—	—
	3,1	301	51	2070	299	45	1520
nach starkem kurz. Strom an S_1	„	308	47	1460	—	—	—
18^h R	„	308	47	1630	300	44	1630

Auch hier zeigt die Kathode S_2, nachdem sie längere Zeit hindurch der Wirkung des Stromes unterworfen war, dasselbe Kathodengefälle, wie die nur wenig gebrauchte Kathode S_1.

§ 38. Das charakteristische Verhalten der Metalle der zweiten Gruppen tritt beim Zink hervor.

Tabelle XVII.

Wasserstoff. Rohr IV. Zink. $D = 0{,}21$

Erste Füllung.

		Zn_2			Zn_1		
	p	e	$E-e$	i	i	$E-e$	i
	8,2	224	—	4060	—	—	—
	5,6	226	—	4370	244	—	4330
	3,8	234	—	—	—	—	—
	2,4	234	—	2200	—	—	—
	1,59	232	—	1290	—	—	—
	1,06	241	—	914	—	—	—
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Zn_2 geschlossen.							
	10,2	271	148	6900	—	—	—
	6,9	271	87	3010	—	—	—
	4,7	271	75	2920	—	—	—
	3,2	274	—	1490	—	—	—
	1,93	279	73	881	207	39	982
	1,32	—	—	—	223	34	982
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Zn_2 geschlossen.							
	9,4	280	117	3590	213	—	—
	6,1	282	97	3390	—	—	—
	4,1	284	71	1390	213	—	4910
	2,7	—	—	—	213	—	2540
	1,77	—	—	—	209	—	1020
	1,18	—	—	—	217	—	780
12^h *R*	„	—	—	—	212	40	576

An der Kathode Zn_2 ergibt sich das Kathodengefälle bei der ersten Füllung zu etwa 230. Nachdem diese Kathode im Vacuum längere Zeit dem Strom ausgesetzt war, ist bei der zweiten Füllung das Kathodengefälle zu etwa 270 gefunden; die andere Kathode Zn_1, welche dem Strom nicht ausgesetzt war, hat das kleinere Kathodengefälle 207—223 beibehalten. Nochmalige Wirkung des Stromes im Vacuum an Zn_2 hat das Kathodengefälle an ihr auf 280 gesteigert, während es bei Zn_1 auf dem Werth 213 geblieben ist.

Die Ursache dieses Verhaltens scheint folgende zu sein. Es ist kaum zweifelhaft, dass ein Draht aus dem an der Luft oxydirbaren Zink, auch nach dem Poliren und Abreiben, mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt ist. Indem nun der Strom die Zinkkathode zerstäubt, wird diese Oxydschicht fortgeschafft, im Wasserstoff nicht wieder erneuert und so eine reine Zinkoberfläche hergestellt; an dieser ist nach dem

Obigen das Kathodengefälle grösser, als an der oxydirten Oberfläche.

Mit dem Druck ist das Kathodengefälle bei Zink nur wenig variabel.

§ 39. Bei den folgenden Versuchen war in das Versuchsrohr eine Stahl- und eine Aluminiumkathode eingesetzt; die Beobachtung des Kathodengefälles an der letzteren sollte dazu dienen, die Reinheit des Gases zu beurtheilen (§ 35).

Tabelle XVIII.

Wasserstoff. Rohr IV.
Aluminium $D = 0{,}2$. Stahl $D = 0{,}17$.
Erste Füllung.

		St.			*Al*		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	4,9	228	51	1120	201	55	1220
	3,5	236	43	1120	202	45	1190
	2,1	256	40	1120	200	44	1120
	1,39	266	40	1080	205	43	1120
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom am St. geschlossen.							
	4,5	284	47	1220	200	50	1290
	3,1	287	41	1220	199	44	1290
28′ *R*	„	286	—	—	—	—	—
	1,93	297	35	1190	202	39	1220
5′ *R*	„	295	—	--	—	—	—
18′ S.	„	290	41	1190	—	—	—
	1,31	305	43	1190	199	47	1220
20′ *R*	„	306	—	—	—	—	—
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom am St. und auch theilweise am Al geschlossen.							
	12,1	285	152	4810	—	—	—
	7,9	276	87	2270	194	—	2510
	5,6	279	64	2640	193	—	2710
	3,7	278	45	1630	193	—	1700
	2,4	283	38	1290	194	39	1390
	1,5	284	41	881	193	39	914
Vierte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom am St. und kurze Zeit auch am Al geschlossen.							
	11,1	302	129	6170	—	—	—
	7,5	308	96	7310	195	—	—
	5,0	294	60	3900	—	—	—
	3,5	286	43	1930	—	—	—
	2,2	286	38	1190	194	—	1290
	1,39	287	41	847	—	—	—
15^h *R*	„	292	42	780	193	—	1250

Das Kathodengefälle am Stahl, ursprünglich 230, geht schon bei der ersten Füllung ziemlich rasch durch kurze Einwirkung des Stromes in die Höhe und erreicht bei der vierten Füllung und fortgesetzter Wirkung des Stromes den Werth 280—290.

Um die § 38 aufgestellte Ansicht über den Einfluss einer Oxydschicht zu prüfen, ersetzte ich die blanke Stahlkathode durch eine, welche ich durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade möglichst gleichförmig gelb anlaufen liess. Das Glimmlicht war an dieser Kathode völlig normal, und der Strom constant.

Tabelle XIX.

Wasserstoff. Rohr IV. Stahl, gelb $D = 0{,}17$.

Erste Füllung.

		St., gelb angelaufen			*Al*		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	2,1	256	38	847	—	—	—
	1,3	249	40	1220	—	—	—
	3,8	234	43	1220	—	—	—
18^h R	„	242	44	1190	197	43	1220
		Zweite Füllung.					
	4,7	240	49	1250	195	50	1250
	3,3	238	50	2000	195	48	2070
	1,95	244	43	1150	195	40	1220
	1,32	249	41	847	193	48	914

Das Kathodengefälle hält sich hier auf dem tieferen Werth 240 Volts. Nach dem Versuch war die Oxydschicht gegen das Ende der Kathode hin durch Zerstäubung zum Theil entfernt.

Eine blau angelaufene Stahlkathode zeigte ungefähr dasselbe Kathodengefälle.

Tabelle XX.

Wasserstoff. Rohr IV. Stahl, blau $D = 0{,}2$.

Erste Füllung.

		St., blau angelaufen			*Al*		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	1,9	256	39	847	200	35	881
	5,5	243	54	1490	197	57	1490
14^h R	„	248	51	1420	198	55	1460

§ 40. Es folgen die Resultate für Kupfer.

Tabelle XXI.

Wasserstoff. Rohr IV. Kupfer $D = 0{,}2$.

Erste Füllung.

		Cu_2			Cu_1		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	2,2	270	122	1290	286	46	1290
	10,7	260	—	—	281	—	2400
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Cu_2 geschlossen.							
	6,4	306	91	4780	281	—	—
	4,3	309	59	2270	284	—	—
	3,0	314	46	1420	280	—	—
	1,85	319	48	1190	284	—	—
	1,24	328	96	644	289	—	—
15^h R	—	337	89	575	—	—	—
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Cu_2 geschlossen.							
	9,0	304	118	4710	—	—	—
	6,0	306	79	3150	—	—	—
	3,9	309	67	2710	—	—	—
	2,7	315	49	1520	—	—	—
	,68	319	63	1150	—	—	—
	13	331	116	—	—	—	—
Vierte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom theils an Cu_2, theils und weniger an Cu_1 geschlossen.							
	2,6	315	43	949	317	38	982
	9,9	303	113	3220	303	113	3220
20′ S. an Cu_2.	„	305	113	3080	302	116	3080

Solange die Kathode Cu_1 dem Strom im Vacuum längere Zeit hindurch nicht ausgesetzt wurde, hält sich an ihr das Kathodengefälle auf 280, während die der Wirkung des Stromes unterworfene Kathode Cu_2 den Werth 300—330 zeigt. Auf denselben Werth steigt das Kathodengefälle an Cu_1, nachdem auch diese Electrode der Wirkung des Stromes ausgesetzt wurde (vierte Füllung).

§ 41. An allen Metallkathoden, an welchen der Strom die Oxydschicht durch Zerstäuben entfernt und dadurch das Kathodengefälle steigert, wird eine damit zusammenhängende Erscheinung beobachtet. Die normale Gestalt, welche das Glimmlicht an einer Kathode von gleichförmiger Oberflächenbeschaffenheit, z. B. einer Platinkathode dauernd zeigt, ist die der Fig. 6a. Diese Gestalt beobachtet man auch an Katho-

den aus Fe, Cu, Zn, wenn der Strom zuerst an ihnen geschlossen wird. Bei längerem Stromschluss fängt dann das Glimmlicht an, sich an der Spitze mehr und mehr zu verdicken (Fig. 6b) und zieht sich schliesslich ganz von derselben zurück (Fig. 6c). Es wird nun § 44 gezeigt, dass grösserem Kathodengefälle auch grössere Dicke des Glimmlichts entspricht; die beschriebene Erscheinung rührt mithin daher, dass die Oxydschicht zuerst an der Spitze, an welcher die Stromdichtigkeit am grössten ist, entfernt wird. Wenn sodann die Kathode im Vacuum auf ihrer ganzen Länge dem Strom ausgesetzt, dadurch von der Oxydschicht durchweg befreit und wieder gleichförmig geworden ist, so zeigt das Glimmlicht wieder die normale Gestalt Fig. 6a mit nunmehr gesteigertem Kathodengefälle.

§ 42. Die Metalle der dritten Gruppe, Al und Mg, verhalten sich insofern wie die edlen Metalle, als auch bei jenen die Kathodenoberfläche durch Anwendung des Stromes nicht verändert wird.

Tabelle XXII.

Wasserstoff. Rohr IV. Magnesium $D = 0{,}17$.

Erste Füllung.

		Mg_2			Mg_1		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	9,0	178	—	—	—	—	—
	6,0	178	83	3120	188	78	3010
	4,0	185	44	3050	190	58	3010
	2,8	191	45	2000	195	42	1960
	1,8	197	36	1250	198	35	1250
	1,11	205	33	1020	208	31	982
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Mg_2 als Kathode geschlossen.							
	8,0	171	116	3790	—	—	—
	5,4	171	79	4000	—	—	—
	3,6	173	49	1860	—	—	—
	2,5	176	40	1900	—	—	—
5′ S.	„	172	—	—	—	—	—
	1,48	175	—	—	—	—	—
3′ S.	„	177	35	1150	—	—	—
4^h R	„	183	33	—	195	30	1120
nach kurzem Strom an Mg_1	„	187	34	—	—	—	—

Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Mg_2 als Kathode geschlossen.

		Mg_2			Mg_1		
	p	e	$E-e$	i	e	$E-e$	i
	9,7	161	142	5420	—	—	—
	6,2	164	88	4130	—	—	—
	4,2	168	56	2240	—	—	—
	2,8	170	44	1960	—	—	—
	1,78	171	36	1150	—	—	—
15′ *R*	„	171	36	1220	184	30	1220
9′ S. durch Mg_1	„	189	34	1150	181	35	1190
24^h *R*	„	184	34	1250	184	32	1250

Man sieht, dass bei fortgesetzter Einwirkung des Stromes und Erneuerung des Gases das Kathodengefälle an Mg_2 bis auf einen gewissen kleinen Werth hinuntergebracht wird. Dass aber die Ursache hiervon nicht an einer Veränderung der Magnesiumoberfläche, sondern daran liegt, dass durch die Wirkung der Stromes die Electrode von occludirten Gasen befreit wird, zeigen die Versuche am Schluss der Tabelle. Ein kurz dauernder Strom an der noch wenig gebrauchten, also noch viel Gas occludirt haltenden Electrode Mg_1, bringt das Kathodengefälle an Mg_2 von 171 auf 189 Volts in die Höhe. Nachdem durch Diffusion die Beschaffenheit des Gases in dem Rohr gleichförmig geworden ist, zeigen beide Kathoden das gleiche Kathodengefälle 184.

Ebenso verhalten sich Aluminiumkathoden. Zugleich sind die Kathodengefälle, welche diese Metalle im Wasserstoff zeigen, die kleinsten, welche ich beobachtet habe, für Aluminium 190, für Magnesium 170. Kleinere Werthe, die gelegentlich beobachtet wurden, 186 für Aluminium, 161 für Magnesium, halten sich gewöhnlich nur kurze Zeit, indem der Gasinhalt aus den verschiedenen vorhandenen Quellen fremder Gase bald verunreinigt wird.

§ 43. Von den Metallen der dritten Gruppe, Al und Mg, wird man ihrer hohen Verwandtschaft zum Sauerstoff halber ebenfalls annehmen müssen, dass sie in der Luft mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt sind.[1]) Da nun durch die

1) A. P. Laurie, Phil. Mag. (5) **22.** p. 214. 1886.

angewandten Ströme diese Metalle nicht merklich zerstäubt werden, so bleibt jene Oxydschicht haften, und wird das Kathodengefälle durch den Strom nicht geändert. Letzteres findet nach § 36—37 auch bei den edlen Metallen Pt und Ag, aber hier aus anderem Grunde, und zwar deshalb statt, weil diese Metalle von Anfang an eine oxydfreie Oberfläche darbieten und eine solche bei der Zerstäubung durch den Strom beibehalten.

Wahrscheinlich hängt mit jener durch den Strom hier nicht entfernten Oxydschicht das kleine Kathodengefälle des Al und Mg zusammen; ich glaube daher, dass wenn man bei diesen Metallen eine Zerstäubung herbeiführte, dann auch hier eine Steigerung des Kathodengefälles eintreten würde. Ich suchte dies zu erreichen, indem ich soweit evacuirte, dass bei schwachem Strom die ganze Kathode von Glimmlicht bedeckt war, und nun durch Ausschaltung von Widerstand die Stromintensität möglichst und soweit steigerte, als es ohne Erweichung des Siegellacks geschehen konnte (bis zu 0,02 Ampères). Allein wenn nach solcher Behandlung das verunreinigte Gas fortgeschafft und durch reines ersetzt wurde, zeigte sich das Kathodengefälle am Al und Mg ungeändert. Auch waren Spuren von Zerstäubung nicht sichtbar.

§ 44. Wenn zwei Kathoden gleicher Gestalt aus verschiedenem Material in demselben Gase den Strom leiten, so ist das normal gestaltete Glimmlicht an dem Draht dicker, welcher das grössere Kathodengefälle zeigt. Diese Regel habe ich durchgängig bestätigt gefunden; da indessen das Glimmlicht nicht scharf gegen den umgebenden dunkeln Raum abschneidet, so sind kleine Unterschiede in der Dicke nicht mit Sicherheit festzustellen. Bei den Metallen Pt und Mg aber, die im Wasserstoff eine sehr grosse Verschiedenheit des Kathodengefälles zeigen, ist auch der Dickenunterschied sehr in die Augen fallend. Die folgende Versuchsreihe gibt hiervon eine Vorstellung. Derselbe Strom durchfloss zwei miteinander communicirende Röhren, von welchen die eine Pt-, die andere Mg-Kathoden enthielt. Die in Centimetern verzeichneten Werthe der Dicke d und Länge l des Glimmlichts sind durch rohe Schätzung erhalten. Auch die Länge

des Glimmlichts ist am Mg kleiner als am Platin, obgleich der Mg-Draht etwas schwächer als der Pt-Draht ist.

Tabelle XXIII.

Wasserstoff. Platin $D = 0{,}2$. Magnesium $D = 0{,}17$.

		Rohr IV Magnesium				Rohr V Platin			
p	i	e	$E-e$	l	d	e	$E-e$	l	d
4,3	4540	169	64	2,5	0,5	303	65	3,8	0,89
3,1	2310	167	44	2,5	0,7	306	47	3,3	1,0
2,3	1320	166	37	2,6	0,85	309	40	3,4	1,3
1,61	1120	170	33	3,2	0,9	316	39	4,2	1,7

Dem kleineren Kathodengefälle entspricht also ein kleineres Volumen des Glimmlichts, mithin ein geringerer Grad der Unsymmetrie der Entladungserscheinung an beiden Polen; es würde sich wahrscheinlich die Unsymmetrie mit dem Kathodengefälle zusammen noch weiter vermindern.

§ 45. Schon im § 12 ist zur Erklärung gewisser Erscheinungen als Ursache des grossen Kathodengefälles eine chemische Reaction an der Kathode vorausgesetzt worden. Ich will nunmehr diese Voraussetzung, welche auch andere in diesem Aufsatz beschriebene Thatsachen dem Verständniss näher zu bringen scheint, etwas mehr zu begründen suchen.

Wie man auch bei der Glimmentladung die Lichtentwickelung durch Anwendung weiter Entladungsgefässe einschränken mag, so kommt dabei die Lichterscheinung an den Electroden doch niemals zum Verschwinden; stets bleibt die Lichthaut auf der Anode und das mit zunehmender Stromstärke regelmässig sich verlängernde Glimmlicht übrig. Lichtentwickelung aber zeigt meiner Ansicht nach einen intramolecularen Vorgang an, d. h. einen Vorgang, welcher entweder ein chemischer ist oder einem solchen nahe steht, und ich nehme einen chemischen Vorgang an. In dem negativen Glimmlicht wird nun von den electrischen Kräften eine Arbeit geleistet, welche in der Zeiteinheit dem Product aus der Stromstärke in das Kathodengefälle gleich kommt; und da der Regel nach mit einem Arbeitsverbrauch eine chemische Zersetzung verbunden ist, so nehme ich mit

A. Schuster[1]) eine solche an der Kathode an. Dabei können die gebildeten Zersetzungsproducte sich fortwährend wieder vereinigen, und es kann so, ohne dass eine permanente chemische Veränderung des Gasinhalts eintritt, fortgesetzte Arbeitsleistung stattfinden.

§ 46. Die supponirte chemische Zersetzung eines gasförmigen Körpers findet an oder in der Nähe der Oberfläche der Kathode statt, und es wird dieser Zersetzung die Contactwirkung der Kathode widerstehen. Faraday[2]) hat gezeigt, dass Knallgas durch eine reine Platinoberfläche zur chemischen Verbindung gebracht wird, und dass die gasverbindende oder Contactkraft des Platins um so grösser ist, je reiner die Platinoberfläche. Auch Gold und Palladium besitzen nach Faraday diese Contactkraft; an Silber und Kupfer konnte er sie für den Fall des Knallgases nicht nachweisen, allein er spricht die Ansicht aus[3]), dass die meisten, wenn nicht alle festen Körper die fragliche Wirkung äussern, wenn auch die verschiedenen in sehr verschiedenem Grade. Eine Kathode im Glimmstrom ist nun in einer sehr günstigen Lage in Bezug auf diese Wirkung, indem durch den Vorgang des Zerstäubens fortwährend eine reine Oberfläche hergestellt wird. Ich glaube, dass der Ursprung des grossen Kathodengefälles, bez. der grossen Arbeit, welche an der Kathode geleistet wird, darin zu suchen ist, dass an ihrer Oberfläche, entgegen der Contactwirkung, eine chemische Zersetzung vor sich geht. Es scheinen mir daher keine bekannten Thatsachen in engerer Beziehung zu dem Kathodengefälle zu stehen, als die von Faraday in der sechsten Reihe seiner Experimental Researches beschriebenen; dabei scheinen mir die unter dem Titel interferences (§ 638—655) dargelegten Einflüsse, welche fremde Beimengungen zum Knallgas auf die fragliche Wirkung äussern, mit den §§ 11—19 dieses Aufsatzes beschriebenen Erscheinungen zusammenzuhängen.

Die Versuche im Wasserstoff (§ 38—40) zeigen nach dieser Auffassung, dass die Contactkraft an einer oxydirten

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 1884. p. 329.
2) Faraday, Exp. Researches. (6) § 484. 1834.
3) Faraday, l. c. § 618.

Metalloberfläche in dem benutzten Wasserstoff kleiner, als an einer reinen ist. Da auch an der Oberfläche von Electrolyten (z. B. Schwefelsäure) ein grosses Kathodengefälle beobachtet wird, so muss man auch für diese eine solche Contactkraft annehmen, was bekannten Thatsachen wenigstens nicht widerspricht.

§ 47. Hittorf[1]) hat entdeckt, dass das grosse Kathodengefälle verschwindet, wenn die Kathode hinlänglich stark erhitzt wird. Der Grund dafür liegt meiner Ansicht nach darin, dass bei der hohen Temperatur die Contactkraft der Kathode verschwindet, und ich werde in dieser Ansicht bestärkt durch eine Beobachtung, welche sich mir bei der Wiederholung des Hittorf'schen Versuches ergab.

Ich brachte nach Hittorf einen als Kathode dienenden Platindraht durch eine besondere Batterie zum Glühen und fand, wie schon E. Goldstein[2]) bemerkt hat, dass bei fortgesetztem Glühen die Verkleinerung des Kathodengefälles durch das Glühen in abnehmender Stärke und schliesslich gar nicht mehr auftrat. Wenn aber ein solcher Draht, durch das Glühen erweicht, die von Hittorf beobachtete Erscheinung nicht mehr zeigt, so tritt sie sogleich wieder in der ursprünglichen Stärke hervor, wenn man den Draht mittelst des Drahtzuges hart macht. Dieser Versuch, den ich oft wiederholt habe, zeigt jedenfalls, dass die hohe Temperatur allein das Phänomen nicht bestimmt, sondern dass die physikalische Natur des Drahtes mit in Betracht kommt; und ich nehme an, dass die Contactkraft eines harten Drahtes in der Glühhitze grösser, als die eines weichen ist.

§ 48. Es entsteht nun weiter die Frage, welches der gasförmige Stoff ist, dessen Zersetzung an der Kathode unserer Voraussetzung zufolge das grosse Kathodengefälle mit sich bringt. Wenn das letztere auch in einem absolut reinen Gase und an Electroden beobachtet würde, die von fremden occludirten Gasen völlig befreit wären, dann müsste man eine chemische Zersetzung des H_2- oder N_2-Molecüls

1) W. Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 133. 1884.
2) E. Goldstein, Wied. Ann. **24.** p. 91. 1885.

annehmen, eine Annahme, die man von vornherein nicht für unmöglich erklären kann.

Es scheint aber nach den gemachten Erfahrungen gestattet, die Frage aufzuwerfen: ob das grosse Kathodengefälle in einem absolut reinen Gase überhaupt vorhanden ist? Auf diese Frage führt die Thatsache, dass das Kathodengefälle in Stickstoff, je nachdem derselbe durch diese oder jene fremde Beimengungen verunreinigt ist, um 50 Proc. seines Werthes variiren kann (§ 19); und die Bemerkung, dass bei allen bis jetzt über das Kathodengefälle gemachten Beobachtungen die verwandten Gase nicht chemisch rein waren, wie aus den angebbaren Quellen der Verunreinigung und aus der spectroskopischen Beobachtung hervorgeht.

Es hat sich weiter das Kathodengefälle in Wasserstoff bei allen untersuchten Kathoden um so kleiner ergeben, je reiner das angewandte Gas war, und je mehr die Electroden von fremden occludirten Gasen befreit wurden. Für Magnesium und Aluminium wurde so das Kathodengefälle bezüglich auf 170 und 190 Volts hinabgedrückt, und es wurden bei verschiedenen Drahtstücken und verschiedenen Füllungen durch fortgesetzte Reinigung des Gases immer Werthe erhalten, welche den genannten nahe lagen. Es scheint nun sehr fraglich, ob diese Werthe sich denen nähern, welche reinem Wasserstoff zukommen. Stickstoff, in einem Glasrohr ohne Trockenmittel aufbewahrt, nimmt von den Glaswänden Wasserdampf auf, und durch diese Quelle der Verunreinigung wird das Kathodengefälle nach einigen Tagen auf einen Monat hindurch constant bleibenden Werth gebracht (§ 20), welcher schwach feuchtem Stickstoff entspricht und bei verschiedenen Electroden desselben Materials und in verschiedenen Röhren sehr nahe gleich gefunden wird.

In gleicher Weise waren in den untersuchten Wasserstoffröhren verschiedene Quellen der Verunreinigung zugegen: 1. die Wasserhaut mit ihren absorbirten Gasen; 2. das Fett der Hähne; 3. die in den Electroden occludirten Gase. Indem bei verschiedenen Versuchen dieselben Quellen der Verunreinigung wirken, kann sich jedesmal ein Gasgemisch her-

stellen, welchem die beobachteten, nahe constanten Werthe des Kathodengefälles entsprechen.

Die Frage, auf welche diese Betrachtungen hinführen: ob in einem chemisch reinen Gase überhaupt das grosse Kathodengefälle und mit ihm die Entladungsform eintritt, welche man als Glimmentladung ihrem äusseren Ansehen nach bezeichnet, scheint mir für die electrischen Eigenschaften der Gase von Bedeutung zu sein. Es ist nun möglich, die vorhin genannten Quellen der Verunreinigung erheblich zu reduciren und, wie u. a. Paalzow und Vogel[1]) und Cornu[2]) gezeigt haben, das Gas auf einen höheren Grad der Reinheit zu bringen, als es in meinem Apparate möglich war.

Anwendung von Fett lässt sich vermeiden, durch starkes Erhitzen der Glasgefässe kann man die Wasserhaut zum Theil entfernen, und vielleicht mag es dann gelingen, durch fortgesetzte Anwendung des Stromes die Electroden von fremden occludirten Gasen zum grossen Theil zu befreien.

Ich bin damit beschäftigt, derartige Reinigungsmethoden zur Anwendung zu bringen, zu untersuchen, ob durch dieselben eine weitere Reduction des Kathodengefälles in Wasserstoff erzielt wird, und so die angeregte Frage der Entscheidung näher zu bringen.

Freiburg i./B., im April 1887.

II. *Bestimmung der Selbstinduction eines Leiters mittelst inducirter Ströme;* *von Friedrich Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bei Gelegenheit einer Widerstandsbestimmung mit inducirten Strömen habe ich früher eine Erscheinung erwähnt[3]), welche bei geeigneter Stromverzweigung eintritt, wenn in

1) A. Paalzow u. H. W. Vogel, Wied. Ann. **13.** p. 336. 1831.
2) A. Cornu, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 100. 1886.
3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **142.** p. 418. 1871.

einem der Zweige Selbstinduction stattfindet. Eine Galvanometernadel macht während des Inductionsstosses eine Zuckung, welche, als Wirkung der beiden entgegengesetzt gleichen Extraströme, des anwachsenden und abfallenden inducirten Stromes, keine Endgeschwindigkeit hat und sich deswegen scharf beobachten lässt. Die Grösse dieses „Extraweges" lässt sich, wie man leicht sieht, zur Bestimmung der Selbstinductionsconstante verwerthen. Das Verfahren ist in mancher Hinsicht bequemer als die Anwendung des Schliessungs- oder Oeffnungsextrastromes einer Säule, bei welcher die Grösse des Nadelausschlags im allgemeinen von einem Reste des constanten Stroms mit bedingt wird. Der letztere aber lässt sich nur sehr schwer ganz beseitigen, da Thermoströme, Widerstandsänderung durch die Wärme und der Extrastrom selbst eine genaue Regulirung erschweren.

Man kann natürlich hier wie dort Differentialgalvanometer oder Wheatstone'sche Brücke verwenden.

Bestimmung mit dem Differentialgalvanometer. Der Stromstoss eines Weber'schen Magnetinductors — Drahtspule mit verschiebbarem Magnet — oder auch eines Inductionsapparates mit Unterbrechung des primären Stromes wird verzweigt: einerseits durch den Widerstand w, dessen Selbstinductionscoëfficient Π gemessen werden soll und durch die eine Hälfte eines Differentialmultiplicators, andererseits durch einen ebenso grossen Widerstand ohne Selbstinduction und durch die andere Hälfte des Multiplicators in entgegengesetzter Richtung. Dass die Widerstände gleich sind, ist vorher mit einer constanten Stromquelle an dem Platze des Inductors daran erkannt worden, dass der constante Strom die Nadel nicht ablenkte.

Geht der Inductionsstoss durch die Leitung, so erfolgt eine plötzliche Verschiebung der Nadel. Wir nehmen an, dass der Inductionsstoss in einer gegen die Schwingungsdauer der Nadel sehr kurzen Zeit ausgeführt wird; dann ist die Grösse dieser Verschiebung von der Dauer des Stosses unabhängig und lässt sich scharf von den langsamen gewöhnlichen Schwingungen trennen. Besonders wenn man die Stösse rasch nacheinander in entgegengesetzter Richtung aus-

führt, wobei entgegengesetzte Zuckungen der Nadel erfolgen, ist dies der Fall.

Das Gesetz dieser Bewegung findet sich folgendermassen. W sei der Widerstand, E die electromotorische Kraft des Inductors zu irgend einer Zeit t, γ der Widerstand jeder Multiplicatorhälfte. Wenn weiter i_0 die Stromstärke in dem Zweige mit Selbstinduction, i_1 diejenige in dem anderen Zweige bedeutet, so ist:

$$(i_1 - i_0)(w + \gamma) = \Pi \frac{di_0}{dt}, \quad \text{oder:}$$

$$(1) \qquad i_1 - i_0 = \frac{\Pi}{w + \gamma} \frac{di_0}{dt}.$$

Dieser Stromüberschuss in der einen Multiplicatorhälfte gibt der Nadel eine Beschleunigung:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = C(i_1 - i_0) = \frac{\Pi}{w + \gamma} C \frac{di_0}{dt},$$

wo C eine Constante des Galvanometers bedeutet. War die Nadel bei dem Beginne des Stosses in Ruhe, so folgt weiter:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\Pi}{w + \gamma} C i_0.$$

Also zu Ende des Inductionsstosses ist diese Geschwindigkeit $= 0$, weil dann $i_0 = 0$ wird; während des Stosses aber findet eine Gesammtverschiebung x' statt:

$$(2) \qquad x' = \frac{\Pi}{w + \gamma} C \int i_0 dt.$$

Nun ist $i_0 = E/(2W + w + \gamma)$, also:

$$\int i_0 dt = \frac{1}{2W + w + \gamma} \int E dt.$$

Man erhält also[1]):

$$(3) \qquad x' = \frac{\Pi}{w + \gamma} \frac{1}{2W + w + \gamma} C \int E dt.$$

1) Die strenge Entwicklung dieser Formeln muss auf die Inductionen in den anderen Zweigen Rücksicht nehmen.

Es seien Π_0 bez. Π' die Selbstinductionscoëfficienten der Inductorrolle, bez. jeder Multiplicatorhälfte, Π'' der Coëfficient der einen Hälfte auf die andere. Wenn J die Stromstärke zur Zeit t im Inductor, so ist:

$$WJ + (w + \gamma) i_0 = E - \Pi_0 \frac{dJ}{dt} - \Pi' \frac{di_0}{dt} + \Pi'' \frac{di_1}{dt} - \Pi \frac{di_0}{dt}$$

$$WJ + (w + \gamma) i_1 = E - \Pi_0 \frac{dJ}{dt} - \Pi' \frac{di_1}{dt} + \Pi'' \frac{di_0}{dt}.$$

Um $C\int E dt$ zu bestimmen, sendet man unter Einschaltung eines hinreichend grossen bekannten Widerstandes R einen vollen Inductionsstoss durch die eine Galvanometerhälfte. Die Stromstärke zur Zeit t ist $i = E/(R + W + \gamma)$, woraus die Nadelbeschleunigung:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = Ci = \frac{CE}{R + W + \gamma}$$

und die durch den ganzen Stoss ertheilte Geschwindigkeit:

$$u = \frac{C}{R + W + \gamma}\int E dt. \tag{4}$$

Vermöge dieser Geschwindigkeit erfolge der Ausschlag x,

Subtraction ergibt:

$$(w + \gamma)(i_1 - i_0) = \Pi\frac{di_0}{dt} - (\Pi' + \Pi'')\frac{d(i_1 - i_0)}{dt}, \quad \text{also:}$$

$$\int (i_1 - i_0)\,dt = \frac{\Pi i_0 - (\Pi' + \Pi'')(i_1 - i_0)}{w + \gamma}. \tag{1}$$

Wenn zur Zeit t die Verschiebung der Nadel aus der Ruhelage $= x$ ist, und wenn p und q Constanten der Nadelbewegung sind, so hat man:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p\frac{dx}{dt} + qx = C(i_1 - i_0).$$

Integration ergibt:

$$\frac{dx}{dt} + px + q\int x\,dt = C\int (i_1 - i_0)\,dt = \frac{C}{w + \gamma}[\Pi i_0 - (\Pi' + \Pi'')(i_1 - i_0)].$$

Nochmals integrirend erhält man:

$$x + p\int x\,dt + q\int dt\int x\,dt = \frac{C}{w + \gamma}\left[\Pi\int i_0\,dt - (\Pi' + \Pi'')\int (i_1 - i_0)dt\right].$$

Die Integrale mit dt links verschwinden, wenn der Inductionsstoss in sehr kurzer Zeit ausgeführt wird. Zum Schluss des Stosses ist ferner nach [1] auch $\int (i_1 - i_0)\,dt = 0$, weil dann i_0 und $i_1 = 0$ werden, sodass als die ganze Verschiebung x' während des Inductionsstosses herauskommt, so, wie im Texte angegeben:

$$x' = \frac{\Pi}{w + \gamma} C\int i_0\,dt. \tag{2}$$

i_0 selbst setzt sich zusammen aus den drei Theilen $E/(2W + w + \gamma)$, $K_0\,di_0/dt$ und $K_1\,di_1/dt$, wo K_0 und K_1 die Inductionscoëfficienten und die Widerstände enthalten. Es ist also:

$$\int i_0\,dt = \frac{1}{2W + w + \gamma}\int E dt + K_0 i_0 + K_1 i_1.$$

Die beiden letzten Glieder aber sind zum Schlusse des Stosses wieder gleich Null, womit Gleichung (3) bewiesen ist.

während k das Dämpfungsverhältniss und $\Delta = \log \text{nat}\, k$ das natürliche log. Decrement bei diesem Versuche und τ die Schwingungsdauer der ungedämpften Nadel bedeute. Setzt man:

$$k^{\frac{1}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi}{\Delta}} = S, \tag{5}$$

so ist bekanntlich:

$$u = x\frac{\pi}{\tau}S = \frac{C}{R+W+\gamma}\int E dt \quad \text{und:}$$

$$C\int E dt = x\frac{\pi}{\tau}(R+W+\gamma).S. \tag{6}$$

Dies endlich in (3) eingesetzt, erhält man:

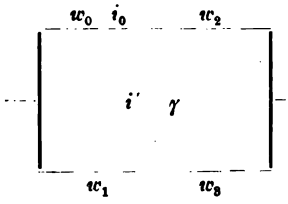
$$\Pi = \frac{x'}{x}\frac{\tau}{\pi}(w+\gamma)\frac{2W+w+\gamma}{R+W+\gamma}\frac{1}{S}. \tag{7}$$

Man braucht also, um den Selbstinductionscoëfficienten Π zu bestimmen, ausser den Ausschlägen x' und x und den Widerständen W und $w+\gamma$ die Schwingungsdauer τ und die aus einigen Schwingungen hinreichend genau abzuleitende Grösse S.

Von nicht vollkommener Gleichheit der Galvanometerhälften wird man unabhängig, wenn man eine zweite Bestimmung von Π mit vertauschten Multiplicatoren ausführt und das Mittel nimmt.

Anstatt des Differentialmultiplicators und einfachen Inductors kann man auch einen einfachen Multiplicator und einen Differentialinductor anwenden. Verfahren und Gleichungen bleiben ungeändert; W bedeutet aber jetzt den Widerstand des Multiplicators, w denjenigen eines Inductorzweiges.

Brückenverbindung. Der Strom des Inductors vom Widerstande W werde durch die Widerstände $w_0 w_1 w_2 w_3$ verzweigt. Man hat vorher die Widerstände so abgeglichen, dass ein constantes Element an Stelle des Inductors am Galvanometer γ keinen Ausschlag gibt, sodass $w_0 w_3 = w_1 w_2$ ist. w_0 sei derjenige Leiter, dessen Selbstinductionscoëfficient Π gesucht wird; $w_1 w_2 w_3$ seien frei von Selbstinduction.



Die electromotorische Kraft E erzeugt in w_0 einen Strom i_0, der mit Rücksicht auf die Beziehung $w_0 w_3 = w_1 w_2$ gefunden wird:

$$i_0 = E \frac{w_3}{W w_2 + w_3 (W + w_0 + w_2)}. \tag{8}$$

Die electromotorische Kraft der Selbstinduction in w_0 ist, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, $= \Pi di_0/dt$. Da der Inductorzweig W als correspondirender Zweig zu der Brücke keinen Einfluss auf die Stromstärke im Galvanometer hat, so kann man die letztere gleich hinschreiben:

$$i' = \Pi \frac{di_0}{dt} \frac{w_2 + w_3}{(w_0 + w_1)(w_2 + w_3) + \gamma (w_0 + w_1 + w_2 + w_3)}.$$

Mit Rücksicht auf $w_0 w_3 = w_1 w_2$ und unter Einsetzung des Werthes für i_0 aus Gleichung (8), wenn man zugleich:

$$\frac{W w_2 + w_3 (W + w_0 + w_2)}{w_3} \frac{\gamma w_2 + w_0 (\gamma + w_2 + w_3)}{w_2} = Q \tag{9}$$

setzt, kann man hierfür schreiben:

$$i' = \frac{\Pi}{Q} \frac{dE}{dt}.$$

Gerade wie früher findet sich hieraus, wenn man $d^2x/dt^2 = Ci'$ setzt, dass die Nadel während eines rasch ausgeführten Inductionsstosses eine Zuckung x' ohne Endgeschwindigkeit macht[1]):

$$x' = \frac{\Pi}{Q} C \int E dt. \tag{10}$$

$C \int E dt$ wird wie vorhin (p. 597) bestimmt, indem man den Inductionsstoss unter Einschaltung eines hinlänglich grossen bekannten Widerstandes R ungetheilt durch das Galvanometer sendet. Die vorher ruhende Nadel macht hierdurch den Ausschlag x. Dann gilt Gleichung (5) und (6), und man erhält aus (10):

$$\Pi = \frac{x'}{x} \frac{\tau}{\pi} \frac{1}{R + w + \gamma} \frac{Q}{S}. \tag{11}$$

Wurde $w_2 = w_3$ gemacht, so erhält Q den einfacheren Werth:

1) Die vollständige Entwicklung mit Rücksicht auf die anderen Selbstinductionen lässt sich ähnlich wie p. 596 ausführen und zeigt, dass diese Umstände keinen Einfluss ausüben.

$$Q = (2W + w_0 + w_2)\left(\gamma \frac{w_0 + w_2}{w_2} + 2w_0\right).$$

Dis Ausschläge x und x' werden einfach in Scalentheilen an derselben Scala ausgedrückt. An grösseren Ausschlägen x bringt man, durch Subtraction von $11/32 \cdot x^3/A^2$ (A = Scalenabstand) die bekannte Correction auf den Sinus des halben Ausschlagswinkels an.

Soll die Selbstinductionsconstante mit grosser Genauigkeit gemessen werden, so werden die von Maxwell, Lord Rayleigh und Schuster, H. Weber, Dorn, Herwig gebrauchten Methoden der Unterbrechung und Schliessung eines constanten Stromes in geübter Hand wohl der hier beschriebenen überlegen sein, aber nur wenn man ausser grosser Geduld noch über sehr günstige Verhältnisse verfügt. Zu den letzteren gehören constante Zimmertemperatur, Widerstände, die sich nicht durch den Strom erwärmen, widerstandsfreie verschiebbare Contacte und constante Elemente.

Kommt es, wie hier ja häufig, nur auf eine Genauigkeit von einem oder einigen Procenten an, so wird man die Anwendung des Inductors weit bequemer und auch einwurfsfreier finden, als diejenige von constanten Elementen; denn die Widerstände brauchen bei uns nicht mit einer so peinlichen Sorgfalt abgeglichen zu werden, wie dort.

III. *Ueber die Herstellung sehr grosser, genau bekannter electrischer Widerstandsverhältnisse und über eine Anordnung von Rheostatenwiderständen; von Friedrich Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Galvanometrie liegt oft die Aufgabe vor, einen Strom in zwei sehr verschiedene Theile zu verzweigen. Insbesondere wird dies z. B. oft bei der Zurückführung der Constante eines empfindlichen Multiplicators auf diejenige

eines Normalgalvanometers verlangt, welche von Dorn auch für die absolute Widerstandsbestimmung vorgeschlagen worden ist. Mir lag zum Beispiel die Herstellung eines Zweigverhältnisses von etwa 1 : 1000 vor. Soll ein solches Verhältniss selbst auf seinen 10000. Theil sicher bekannt sein, so bietet die Anwendung eines gewöhnlichen Rheostaten grosse Schwierigkeiten. Es ist insbesondere fast unmöglich, das Verhältniss stets in kurzer Zeit mit der oben geforderten Genauigkeit zu controliren, was doch wegen der entwickelten Stromwärme und sonstiger Ursachen von Temperaturschwankungen gefordert sein kann.

Es gibt nun ein sehr einfaches Mittel, Widerstandsverhältnisse vom Betrage 16, 81, 256, 625, 1296 u. s. w., überhaupt vom Betrage n^4, wenn n eine ganze Zahl ist, mit jeder Genauigkeit, welche uns überhaupt für Widerstandsvergleichungen möglich ist, herzustellen und jederzeit durch eine einmalige Vergleichung zweier nahe gleicher Widerstände zu bestimmen. Es seien nämlich gegeben: erstens n gleiche Widerstände w; zweitens n gleiche Widerstände W, und es sei W nahe gleich $n^3.w$. Schaltet man die w hintereinander, die W nebeneinander, so entstehen nahe gleiche Widerstände, nämlich $n.w$ und W/n, die man nach einer der bekannten Methoden genau vergleichen kann. Man finde hierbei $W/n = nw(1 + \delta)$. Schaltet man alsdann die w neben- und die W hintereinander, so hat man jetzt einerseits den Widerstand w/n, andererseits $nW = n^3w(1 + \delta)$. Das Verhältniss beider zu einander ist $n^4(1 + \delta)$.

Hierbei wird nicht etwa genaue Gleichheit aller Widerstände einer Gruppe verlangt, sondern die Unterschiede dürfen einige Promille betragen, ohne dass das Resultat für irgend einen noch so exacten Zweck merklich beeinträchtigt würde.

Die erforderliche einzige Vergleichung ist binnen einer Minute auszuführen, wenn sie instrumentell vorbereitet ist.

Ausser dieser einfachsten Weise lässt sich die Hinter- und Nebenschaltung von Widerständen natürlich sehr oft verwerthen und ist jedenfalls schon oft angewendet worden. Zum Zwecke der Bequemlichkeit, Vielseitigkeit und Genauig-

keit habe ich folgende Anordnung eines Rheostaten getroffen, welchen Hr. Siedentopf in Würzburg ausgeführt hat.

Je zehn Widerstände von je 1, 100 und 10000 Ohm (Drahtstärke 1,2, 0,5 und 0,1 mm) sind in drei Reihen unter einer 2 cm dicken Hartkautschukplatte angebracht. Jeder Widerstand endet in zwei Quecksilbernäpfe, welche in die Platte gut eingepasst sind. Damit das Quecksilber sich nicht über die Ränder zieht, bestehen die Näpfe aus Stahl. Nachdem dieselben unterhalb und etwa bis zu $^2/_3$ Höhe innerhalb dünn verzinnt sind, lassen sich die kupfernen Zuleitungsstifte (4 mm Durchmesser) mit ihren oben verbreiterten Endflächen sicher unterlöthen und schliesslich die Näpfe innen gut amalgamiren und aussen lackiren (Fig. 1).

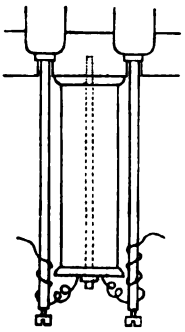


Fig. 1.

Die Hartkautschukplatte sitzt wie bei dem Siemens'schen Rheostaten als Deckel auf einem Holzkasten.

Die Anordnung der Näpfe auf dem Deckel (s. Fig. 2), wobei die schrägen Verbindungslinien die 30 Widerstände andeuten. Die Hinter- oder Nebenschaltung wird durch amalgamirte Kupferbügel von 6 cm Länge und 5,5 mm Durchmesser bewirkt. Ein solcher Bügel hat etwa 0,00005 Ohm Widerstand. Diese Zahl lässt sich hinreichend genau ermitteln, da man 60 Bügel hintereinanderschalten kann.

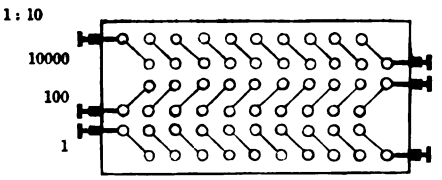


Fig. 2.

Es ist kaum nöthig, zu zeigen, wie man mit diesem Rheostaten sehr verschiedene Widerstandsverhältnisse herstellen kann. Selbst das Verhältniss $1 : 10^6$ (nämlich $[^1/_{10}] : \Sigma 10000$) lässt sich ohne Mühe auf 0,000 000 000 1 controliren. (Ueber den Einfluss der Kupferbügel s. weiter unten.)

Als ein Beispiel will ich die Prüfung des Verhältnisses 1 : 1000 ausführen, welches als 0,1 : 100, 1 : 1000, 10 : 10000 oder 100 : 100000 hergestellt werden kann. Ich will 10 : 10000,

d. h. die Hunderter nebeneinander zu einem der Zehntausender nehmen.

Um das wirkliche Verhältniss zu bestimmen, vergleicht man die nebengeschalteten Zehntausender, $[^{10000}/_{10}]$ genannt, mit den hintergeschalteten Hunderten $\Sigma[100]$ und sodann den zur Verwendung kommenden Zehntausender 10000_0 mit den übrigen $10000_1 \ldots\ldots 10000_9$.

Die erstere Vergleichung ergebe:

$$\left[\frac{10000}{10}\right] = \Sigma[100] + \Delta.$$

Dann ist:

$$\Sigma[10000] = 10000 \cdot \left(1 + \frac{1}{1000}\,\Delta\right) \times \left[\frac{100}{10}\right].$$

Weiter sei gefunden:

$$10000_1 = 10000_0 + \delta_1, \quad 10000_2 = 10000_0 + \delta_2 \ldots.$$
$$10000_9 = 10000_0 + \delta_9.$$

Wir setzen: $\delta_1 + \delta_2 + \cdots + \delta_9 = \Sigma\delta$.

Dann ist offenbar:

$$\Sigma[10000] = 10 \,.\, 10000_0 + \Sigma\delta$$

oder: $$10000_0 = \frac{1}{10}\left(1 - \frac{1}{100\,000}\,\Sigma\delta\right) \times \Sigma[10000].$$

Für $\Sigma[10000]$ den obigen Werth gesetzt, erhält man:

$$10000_0 = 1000\left(1 + \frac{1}{1000}\,\Delta - \frac{1}{100\,000}\,\Sigma\delta\right) \times \left[\frac{100}{10}\right].$$

Das gesuchte Widerstandsverhältniss ist also:

$$10000_0 : \left[\frac{100}{10}\right] = 1000\left(1 + \frac{1}{1000}\,\Delta - \frac{1}{100\,000}\,\Sigma\delta\right).$$

Weiter wurde das Zweigverhältniss 1 : 900 verlangt. Man schaltete neun von den Zehntausendern hintereinander und nun diese Summe mit dem zehnten Zehntausender nebeneinander. Dies repräsentirt 9000 Ohm, welche gegen die nebengeschalteten Hunderter das gewünschte Verhältniss geben. Die Correctionen sind ähnlich wie oben.

Alle Vergleichungen lassen sich in weniger als fünf Minuten ausführen. Dies ist für feine Messungen wegen der unvermeidlichen Temperaturänderung von Bedeutung.

Auch für gewöhnliche Rheostatenzwecke leistet diese

Anordnung mehr, als es auf den ersten Blick scheinen wird. Aus zehn gleichen Widerständen lassen sich innerhalb des Intervalles eins zu hundert 94 verschiedene Widerstände durch geeignete Combination herstellen.[1]) Die Hinzunahme der anderen Gruppen in Hinter- oder Nebenschaltung vermehrt die Anzahl der Combinationen natürlich noch sehr vielfach, sodass man die meisten Widerstände genähert zur Verfügung hat. Eine übersichtliche Tabelle für die möglichen Combinationen ist leicht aufzustellen.

Es kann natürlich gar nicht die Rede davon sein, die bequeme Siemens'sche Anordnung für die gewöhnlichen Zwecke zu ersetzen; aber wenn die Genauigkeit sehr weit getrieben werden soll, so wird unsere Anordnung erheblich mehr leisten können.

Vortheile der Anordnung. Die Widerstandsvergleichung verfügt über Mittel, welche denen der Wägung an Genauigkeit mindestens ebenbürtig sind; Rheostaten lassen sich auch mit derselben Genauigkeit abgleichen wie Gewichtssätze. Trotzdem ist man praktisch selten in der Lage, mittelst des Rheostaten eine auf $^1/_{10000}$ verbürgte Widerstandsbestimmung ausführen zu können. Die Ursachen davon liegen bekanntlich in folgenden Umständen.

1) Die Temperatur der Drahtrollen folgt der Lufttemperatur nur langsam. Selbst mit Anwendung eines Thermometers im Kasten ist man bei unseren wechselnden

1) Die Hunderter liefern z. B. unter Weglassung späterer Dezimalen:

10,0	53,3	112	175	267	375	533
11,1	58,3	114	183	270	383	550
12,5	62,5	117	200	275	400	583
14,3	64,3	120	208	283	417	600
16,7	66,7	125	212	300	420	625
20,0	70,0	133	214	314	425	633
25,0	75,0	145	217	317	433	650
33,3	83,3	150	220	320	450	700
40,0	91,7	153	225	325	467	733
41,7	100,0	158	233	333	475	750
45,0	103,3	164	250	350	483	800
47,6	108,3	167	253	358	500	850
50,0	111,1	170	258	367	520	900
				370	525	1000.

Die Einer geben alle Hundertel hiervon, die Zehntausender die hundertfachen Beträge.

Venhältnissen der Zimmertemperatur oft um 1° oder mehr unsicher. 2) Dieser Nachtheil wird bedeutend erschwert dadurch, dass Rollen verschiedener Dicke und sonstiger Beschaffenheit eine ungleiche Temperaturverzögerung erleiden. 3) Die Ströme erwärmen die Rollen. Gegen die Anwendung sehr dicker Drähte sprechen die Hindernisse 1 und 2. 4) Die kleinen und die grossen Widerstände werden nicht aus derselben Drahtsorte hergestellt und zeigen factisch oft Unterschiede der Temperaturcoëfficienten von 0,0001. Hieraus entspringen, wenn man die Unterschiede nicht beachtet, leicht relative Fehler bis zu $^1/_{1000}$. 5) Der Widerstand der Rollen ändert sich mit der Zeit und jedenfalls bei verschiedenen Drahtsorten und Wickelungen ungleich stark. 6) Die Stöpselschaltung, die vorzüglich ist, wenn eine Genauigkeit auf 0,001 Ohm genügt, muss sehr sorgfältig behandelt werden, wenn man 0,0001 Ohm anstrebt. Schon die grosse Temperaturausdehnung des Hartkautschuks, welche die Form der Löcher verändert, bedingt eine Fehlerquelle. 7) Hierzu kommen bei den älteren Anordnungen noch die unter Umständen beträchtlichen Fehler der Zuleitung durch gemeinsame Stifte, auf welche Dorn aufmerksam gemacht hat.

Die oben beschriebene Anordnung bietet offenbar folgende Vorzüge: Es gibt vor allem nur drei Gruppen verschiedener Rollen. In jeder Gruppe sind alle Rollen gleich beschaffen und dürfen bezüglich Temperaturverzögerung und Temperaturcoëfficient als gleich betrachtet werden. Indem ferner für kleine Widerstände die Nebenschaltung verwendet wird, hat man den Vortheil einer grösseren Masse und trotzdem einer relativ grossen Oberfläche. Die Temperatur folgt der Umgebung rascher als bei Anwendung einzelner dicker Rollen, die Stromwärme ist vermindert.[1])

---

1) Z. B. ist das aus den Einern nebeneinander hergestellte Zehntel äquivalent einem solchen aus Draht von 10 qmm Querschnitt, den man als Ganzes überhaupt kaum verwenden könnte. Will man einen Einer von grossem Querschnitt haben, so kann man neun Einer zu drei Gruppen von je drei verbinden. — Der aus den zehn Hundertern gebildete Zehner verträgt einen Strom von 0,2 Amp. eine Viertelstunde lang, ohne sich um mehr als $^1/_{10000}$ zu ändern.

Dann aber kann man leichter als bei dem gewöhnlichen Rheostaten die Vergleichung der Widerstände untereinander ausführen. Ja, wenn der Rheostat einmal calibrirt worden ist, so genügt, um die temporären Störungen durch den Temperaturwechsel zu eliminiren, eine gegenseitige Vergleichung der drei Gruppen, welche auf nur zwei Untersuchungen gleicher Widerstände zurückkommt, um alles vergleichbar zu machen.

Als letzter Vortheil der Anordnung bietet sich noch die Verwendbarkeit aller Widerstände einzeln oder in beliebiger gegenseitiger Verbindung dar. Die modernen galvanischen Messungsmethoden benutzen sehr oft Verzweigungen. Die Aufgabe z. B., eine Säule durch einen grossen Widerstand zu schliessen und an einen genau bekannten Theil der Schliessung eine Abzweigung anzulegen, die selbst wieder einen bekannten Widerstand enthält, lässt sich mit einem gewöhnlichen Rheostaten nicht erfüllen[1]), während bei unserer Anordnung eine ganz beliebige Combination möglich ist.

Auch Stöpsel kann man leicht ebenso anordnen; doch ist der Widerstand der Ueberleitung etwas grösser und unsicherer. Ich fand bei einem Siemens'schen Rheostaten den Widerstand eines Stöpsels etwa $= {}^1/_{6000}$, während derjenige eines amalgamirten Kupferbügels nur ${}^1/_{20000}$ Ohm betrug.

Formeln für Widerstände im Nebenschluss mit Rücksicht auf die Verbindungswiderstände.

Wenn auch die Bügelwiderstände sehr klein sind, so können sie bei der Verbindung kleiner Stücke doch merklich werden. Bei Hinterschaltung ist hierüber nichts zu bemerken, für Nebenschaltung will ich noch eine Formel geben, welche diesem Umstande Rechnung trägt.

Es mögen k gleiche Widerstände w im Nebenschluss verbunden sein. Jedes Verbindungsstück zwischen benach-

1) Ich möchte in dieser Hinsicht eine kleine Aenderung der gebräuchlichen Anordnung vorschlagen, nämlich zwischen die einzelnen Dekaden (Zehntel und Einer, Einer und Hunderter u. s. w.) je eine Unterbrechung mit Stöpselloch einzuschieben und den anstossenden Klötzen besondere Klemmverbindungen zu geben. Die Rheostaten werden hierdurch viel ausgiebiger verwendbar.

barten Endpunkten habe den Widerstand γ, welcher gegen w klein sein soll. Die Zuleitung des Stromes geschehe am m^{ten} Widerstande von dem einen Ende des Systems gezählt, am m'^{ten} von dem anderen Ende gezählt.

Ebenso geschehe die Ableitung am n^{ten}, bez. dem n'^{ten} Widerstande. Es ist also:

$$m + m' = n + n' = k + 1.$$

Heisst allgemein das Potential an der Eintrittsstelle in einen der Zweigwiderstände V, an der Austrittsstelle P, so ist die Stromstärke in diesem Zweige $= (V - P)/w$. Die ganze Stromstärke sei $= J$, so ist offenbar:

$$J = \frac{1}{w}(\Sigma V - \Sigma P).$$

Nun bezeichne V_1 das Potential an der Eintrittsstelle des Hauptstromes in das System, P_1 dasjenige an der Austrittsstelle. Unter der Annahme, dass die Ueberleitungswiderstände γ als Correctiongrössen behandelt werden können, werden die übrigen Potentiale an den Enden der nebengeschalteten Widerstände w leicht folgendermassen gefunden. Setzt man zur Abkürzung:

$$i = \frac{J}{k},$$

so fliesst von der Eintrittsstelle V_1 aus nach derjenigen Seite, auf welcher noch $m - 1$ Widerstände liegen, durch den nächsten Verbindungswiderstand γ ein Strom nahe gleich $(m - 1)i$. Das Potential an der nächsten Eintrittsstelle in einen Widerstand w ist also $V_2 = V_1 - (m - 1)i\gamma$. Von dort geht durch den zweiten Widerstand γ ein Strom nahe gleich $(m - 2)i$. Das Potential an der zweitnächsten Eintrittsstelle in einen Zweigwiderstand ist also:

$$V_3 = V_2 - (m - 2)i\gamma = V_1 - [(m - 1) + (m - 2)]i\gamma$$

und so weiter bis zur letzten Stelle V_m. Man hat also:

$$\begin{aligned}
V_1 &= V_1, \\
V_2 &= V_1 - (m - 1)i\gamma, \\
V_3 &= V_1 - [(m - 1) + (m - 2)]i\gamma, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
V_{m-1} &= V_1 - [(m - 1) + (m - 2) + \cdots + 2]i\gamma, \\
V_m &= V_1 - [(m - 1) + (m - 2) + \cdots + 2 + 1]i\gamma.
\end{aligned}$$

Die Summe ist also:

$$V_1 + V_2 + \cdots + V_m = m\,V_1 - [(m-1)^2 + (m-2)^2 + \cdots + 2^2 + 1^2]\,i\gamma$$
$$= m\,V_1 - \frac{m\,(m-1)\,(2m-1)}{6}\,i\gamma.$$

Ebenso erhält man nach der anderen Seite der Eintrittsstelle V_1 bis zum Potential $V_{m'}$:

$$V_1 + V_{2'} + \cdots + V_{m'} = m'\,V_1 - \frac{m'\,(m'-1)\,(2m'-1)}{6}\,i\gamma.$$

Die ganze Summe der Potentiale V wird, da:

$$m + m' - 1 = k,$$
$$\Sigma V = k\,V_1 - \frac{m\,(m-1)\,(2m-1) + m'\,(m'-1)\,(2m'-1)}{6}\,i\gamma.$$

Gerade so erhält man auf der Austrittsseite des Stromes:

$$\Sigma P = k\,P_1 - \frac{n\,(n-1)\,(2n-1) + n'\,(n'-1)\,(2n'-1)}{6}\,i\gamma.$$

Die Stromstärke J wird hiernach erhalten:

$$J = \frac{1}{w}\,(\Sigma V - \Sigma P)$$
$$= \frac{k}{w}\,(V_1 - P_1) - \frac{m\,(m-1)\,(2m-1) + \cdots + n\,(n-1)\,(2n-1) + \cdots}{6w}\,i\gamma.$$

Ersetzt man hierin i wieder durch J/k, so wird:

$$J\left(\frac{w}{k} + \frac{\gamma}{6k^2}\begin{bmatrix} m(m-1)(2m-1) + m'(m'-1)(2m'-1) \\ + n(n-1)(2n-1) + n'(n'-1)(2n'-1) \end{bmatrix}\right) = V_1 - P_1.$$

Bezeichnet man den Gesammtwiderstand des Systems mit W, so spricht man damit die Beziehung aus:

$$J\,W = V_1 - P_1.$$

Daher ist der Factor von J in obiger Gleichung $= W$, also:

$$W = \frac{w}{k} + \frac{\gamma}{6k^2}\begin{bmatrix} m(m-1)(2m-1) + m'(m'-1)(2m'-1) \\ + n(n-1)(2n-1) + n'(n'-1)(2n'-1) \end{bmatrix}.$$

Oder auch, weil $m + m' = n + n' = k + 1$ ist:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma\,\frac{(k+1)\,(2k - 3m - 3n + 1) + 3\,(m^2 + n^2)}{3k}.$$

Da w/k den Widerstand des Ganzen ohne Rücksicht auf die Ueberleitungswiderstände bedeutet, so gibt das zweite Glied die von den letzteren herrührende Zunahme des Gesammtwiderstandes an.

In dem speciellen Falle, dass die Stromzuleitung und

Ableitung in die äussersten Verzweigungsstellen erfolgt, und zwar gleichgültig ob an demselben oder an entgegengesetzten Enden, ist $m = n = k$, $m' = n' = 1$, und man hat:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma \frac{(k-1)(2k-1)}{3k}.$$

Wird in der Mitte zu- und abgeleitet, so ist $m = m' = n = n' = \frac{1}{2}(k+1)$, und es wird:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma \frac{k^2-1}{6k}.$$

Für eine grosse Anzahl k von nebengeschalteten Widerständen ist das Correctionsglied also bei Zuleitung in der Mitte viermal kleiner als bei Zuleitung an den Enden.

Bei unserem Rheostaten wird, wenn man alle Widerstände nebeneinander verbindet, die Correction in ihrem grösstmöglichen Betrage = 0,000 28 Ohm, kommt also bei den Einern allerdings noch in Betracht.

IV. *Ueber die Berechnung der Fernwirkung eines Magnets; von Friedrich Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft I; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Wenn man, um den Erdmagnetismus oder den Magnetismus eines Stabes zu bestimmen, ein Magnetometer nach den Gauss'schen Vorschriften aus mehreren Entfernungen ablenkt, so genügt die Beobachtung aus zwei Entfernungen und die Rechnung nach der Gauss'schen Formel nicht immer den Ansprüchen an die Genauigkeit. Eine dritte Entfernung hinzuzunehmen ist aber mindestens in der Beobachtung und Rechnung umständlich; ohne besondere Vorsicht kann man dadurch sogar zu grösserer Ungenauigkeit geführt werden.

Ich glaube, dass eine kleine Abänderung der Rechnung für den Fall, dass man mit einer kurzen Magnetometernadel arbeitet, diesen Uebelstand grossentheils beseitigen kann.

Ein gestreckter Magnet sei dadurch definirt, dass er auf dem Längenelement dx die Menge $f(x)dx$ freien Magnetismus

habe. x werde von der Mitte an gerechnet. Setzt man das über die ganze Länge ausgedehnte Integral:

(1) $$\int f(x)x^n dx = M_n,$$

so wird die Kraft des Magnets auf einen Einheitspol im Abstande a von der Mitte des Magnets,

wenn der Pol in der verlängerten Axe des Magnets liegt (erste Gauss'sche Hauptlage):

(2, I) $$k_I = \frac{2M}{a^3}\left(1 + \frac{2}{a^2}\frac{M_3}{M} + \frac{3}{a^4}\frac{M_5}{M}\cdots\right);$$

wenn der Pol in der Senkrechten auf dem Mittelpunkt der magnetischen Axe liegt (zweite Hauptlage):

(2, II) $$k_{II} = \frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{1}{a^2}\frac{M_3}{M} + \frac{15}{8}\frac{1}{a^4}\frac{M_5}{M}\cdots\right).$$[1]

$M = \int f(x)x\,dx$ bedeutet das magnetische Moment des Stabes.

Wir nehmen andererseits einen schematischen Magnet mit punktförmigen Polen an. l sei der Abstand dieser Pole voneinander. Dann hat man bekanntlich:

$$k_I = 2\frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{1}{4}\frac{l^2}{a^2}\right)^{-2} = 2\frac{M}{a^3}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{l^2}{a^2} + \frac{3}{16}\frac{l^4}{a^4}\cdots\right),$$

$$k_{II} = \frac{M}{a^3}\left(1 + \frac{1}{4}\frac{l^2}{a^2}\right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{l^2}{a^2} + \frac{15}{128}\frac{l^4}{a^4}\cdots\right).$$

Will man den wirklichen Magnet in der Rechnung durch einen solchen schematischen Magnet ersetzen, so wählt man den Polabstand l so, dass das erste Correctionsglied mit a^{-2} dadurch den richtigen Werth bekommt. Man erhält also, und zwar für Wirkungen aus beiden Hauptlagen identisch, die Beziehung:

$$l^2 = 4\frac{M_3}{M}, \qquad l = 2\sqrt{\frac{M_3}{M}}.$$

Zugleich wollen wir aber auch denjenigen „Polabstand"

---

1) Vgl. z. B. Lamont, Hdb. d. Erdmagnetismus, Berlin 1849, p. 22. Diese Formeln setzen bekanntlich voraus, falls der Stab nicht ganz symmetrisch magnetisirt ist, dass man denselben ausser der einen Beobachtung noch mit verkehrten Polen benutzt und aus den beiden in diesen Lagen ausgeübten Kräften das Mittel nimmt. Dies geschieht ja bei allen Messungen.

berechnen, welcher das zweite Correctionsglied mit a^{-4} auf seinen richtigen Werth bringen würde. Zur Unterscheidung heisse dieser Polabstand l_2. Wir erhalten, wieder für beide Hauptlagen identisch:

$$l_2^4 = 16\frac{M_5}{M}, \qquad l_2 = 2\sqrt[4]{\frac{M_5}{M}}.$$

Van Rees hat einige Magnete auf die Vertheilung des freien Magnetismus untersucht.[1]) Er stellt seine Beobachtungen in der Weise dar, dass er das magnetische Moment des Stabelementes dx gleich $[a - b(\mu^x + \mu^{-x})]\,dx$ setzt. a, b und μ sind Constanten des Stabes, x ist der Abstand des betreffenden Längenelementes von der Stabmitte.

Die Dichte des freien Magnetismus auf dem Querschnitte x des Stabes findet man hieraus durch Differentiation, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen:

$$f(x) = b\varepsilon(\mu^x - \mu^{-x}),$$

wo $\varepsilon = \log\text{nat}\,\mu$ ist. Ausserdem bleibt an den Stabenden noch die Menge s des freien Magnetismus:

$$s = a - b(\mu^l + \mu^{-l}),$$

wo $l = \frac{1}{2}L$ die halbe Stablänge bedeutet.

Hieraus erhält man:

$$\tfrac{1}{2}M = ls + \int_0^l xf(x)dx = ls + b\left[l(\mu^l + \mu^{-l}) - \frac{\mu^l - \mu^{-l}}{\varepsilon}\right].$$

Ferner:
$$\tfrac{1}{2}M_3 = l^3 s + \int_0^l x^3 f(x)dx$$

$$= l^3 s + b\left[\left(l^3 + \frac{6}{\varepsilon^2}l\right)(\mu^l + \mu^{-l}) - \left(\frac{3}{\varepsilon}l^2 + \frac{6}{\varepsilon^3}\right)(\mu^l - \mu^{-l})\right],$$

und:
$$\tfrac{1}{2}M_5 = l^5 s + \int_0^l x_5 f(x)dx$$

$$= l^5 s + b\left[\left(l^5 + \frac{20}{\varepsilon^2}l^3 + \frac{120}{\varepsilon^4}l\right)(\mu^l + \mu^{-l}) - \left(\frac{5}{\varepsilon}l^4 + \frac{60}{\varepsilon^3}l^2 + \frac{120}{\varepsilon^5}\right)(\mu^l - \mu^{-l})\right].$$

1) Van Rees, Pogg. Ann. 74. p. 219. 1848. Den ersten dieser Stäbe hat schon Riecke als Beispiel für seine theoretischen Untersuchungen über Magnetpole benutzt und die dem ersten Correctionsgliede entsprechende Grösse l berechnet. Wied. Ann. 8. p. 318. 1879.

Van Rees gibt die Constanten a, $\log b$ und $\log \mu$; ε und s sind hieraus berechnet.

Stab	Dicke	Länge	a	$\log b$	$\log \mu$	ε	s
I	2,0 cm	50,0 cm	1,48648	$9.69062-10$	0.01590	0,03661	0,065 12
II	2,6 „	62,5 „	0,58646	8.97883	0.02348	0,05406	0,05297
III	1,65 „	80,2 „	0,46658	8.14700	0.03695	0,08508	0,03668.

Dies eingesetzt berechne ich die Polabstände l und l_2 und ihr Verhältniss zur Stablänge L:

Stab	L	l	l_2	l/L	l_2/L	l_2/l
I	50,0 cm	41,2 cm	42,9	0,824 [1])	0,858	1,04
II	62,5 „	52,2 „	54,0	0,835	0,865	1,04
III	80,2 „	69,1 „	72,1	0,861	0,899	1,04.

Ich nehme noch die Vertheilungsweisen $f(x) = c.x$ oder $\pm c.x^2$, $c.x^3$, $\pm c.x^4$, ohne besondere Pole an den Stabenden. Hierfür berechnet sich:

$f(x)$	l/L	l_2/L	l_2/l
$c.x$	0,775	0,809	1,04
$\pm c.x^2$	0,816	0,841	1,03
$c.x^3$	0,845	0,863	1,02
$\pm c.x^4$	0,866	0,880	1,01.

Von den letzteren Formeln dürfte $c.x^2$ sich durchschnittlich von der Wirklichkeit am wenigsten entfernen. Unter den Rees'schen Magneten weicht der Stab III, dessen Länge 50mal die Dicke übertrifft, von den gebräuchlichen Formen stark ab.

Aus diesen Zahlenzusammenstellungen folgt zweierlei:

1) Für die den gewöhnlichen Verhältnissen nächststehenden Vertheilungsweisen des Magnetismus in einem Stabe ist der aus dem ersten Correctionsglied abgeleitete „Polabstand" l nahe $0{,}83 = {}^5/_6$ der Länge L. Selbst beträchtliche Aenderungen in der Annahme der Vertheilung lassen das Verhältniss in den Grenzen ${}^4/_5$ und ${}^7/_8$ bleiben. Die bisher ausgeführten Messung von Polabständen durch Schneebeli, v. Helmholtz, Töpler, sowie von Hallock und mir haben in der That Werthe innerhalb dieser Grenzen gegeben.

2) Der für das zweite Correctionsglied einzusetzende Polabstand l_2 weicht von dem aus dem ersten Gliede abgeleiteten nur wenig ab. Für genaue Rechnungen wird es

1) Diese Zahl ist schon von Riecke berechnet worden.

wahrscheinlich stets genügen, l_2 um $^1/_{30}$ grösser zu nehmen als l. Für die weitaus häufigsten Zwecke aber wird dieser kleine Unterschied ganz unwesentlich sein[1]), und man kann beide Glieder mit dem für das erste geltenden Polabstande l berechnen.

3) Das letztere führt dann aber zu einer sehr übersichtlichen Berechnungsweise, denn es heisst, dass man punktförmige Pole annehmen darf. Somit würden die Fernwirkungen k nach den Formeln zu berechnen sein:

Erste HL. Zweite HL.

$$(3) \qquad k_I = 2\frac{M}{a^3}\left(1 - \tfrac{1}{4}\frac{l^2}{a^2}\right)^{-2}, \qquad k_{II} = \frac{M}{a^3}\left(1 + \tfrac{1}{4}\frac{l^2}{a^2}\right)^{-\frac{3}{2}}.$$

Anwendung auf die Beobachtungen. Es werde zunächst die gewöhnliche Gauss'sche Anordnung vorausgesetzt, bei welcher die Ablenkungen φ_1 und φ_2 eines Magnetometers aus den zwei Abständen a_1 und a_2 beobachtet werden. Der Polabstand l' der Nadel sei hinreichend klein, dass Glieder über l'^2/a^2 nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Aus den Formeln (3) lässt sich leicht ableiten, dass man das Verhältniss des Stabmagnetismus M zum Erdmagnetismus H zu berechnen hat:

Erste HL. Zweite HL.

$$(4) \qquad \frac{M}{H} = \tfrac{1}{2}\left\{\frac{a_1^2 - a_2^2}{\sqrt{\frac{a_1}{\operatorname{tg}\varphi_1}} - \sqrt{\frac{a_2}{\operatorname{tg}\varphi_2}}}\right\}^2, \qquad \left\{\frac{a_1^2 - a_2^2}{\operatorname{tg}\varphi_1^{-\frac{2}{3}} - \operatorname{tg}\varphi_2^{-\frac{2}{3}}}\right\}^{\frac{3}{2}}.$$

Man hat hier freilich nicht wie bei Gauss denselben Ausdruck für beide Lagen[2]), aber hierauf kommt doch in in Anbetracht der grösseren Genauigkeit unserer Ausdrücke nichts an.

---

1) Bei Magnetometerablenkungen wird man die kleinste Entfernung a mindestens wohl gleich dem Vierfachen des Polabstandes setzen dürfen. Die Vernachlässigung des Gliedes mit l^4/a^4 kann hier einen Fehler von $^1/_{1000}$ bewirken und ist, wie schon Lamont bemerkte, keineswegs immer gestattet. Vgl. auch Riecke l. c. p. 325. Der Unterschied von $^1/_{10000}$ aber, der bei der Ersetzung von l_2 durch l entsteht, wird in den seltensten Fällen irgend eine Bedeutung haben.

2) Gauss hat, vom Factor $^1/_2$ abgesehen, für beide Fälle den Ausdruck $M/H = (a_1^5 \operatorname{tg}\varphi_1 - a_2^5 \operatorname{tg}\varphi_2)/(a_1^2 - a_2^2)$.

Sollen die Polabstände aus diesem Versuche ein für allemal bestimmt werden, um künftig nur einer Beobachtung aus einem Abstande zu bedürfen, so findet man:

$$(5)\quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Erste HL.} \\ l^2 - \frac{3}{2} l'^2 = 4 \dfrac{\sqrt{a_1^3 \operatorname{tg} \varphi_1} - \sqrt{a_2^3 \operatorname{tg} \varphi_2}}{\sqrt{\dfrac{\operatorname{tg} \varphi_1}{a_1}} - \sqrt{\dfrac{\operatorname{tg} \varphi_2}{a_2}}}, \\ \text{Zweite HL.} \\ l^2 - 4 l'^2 = 4 \dfrac{a_1^2 \operatorname{tg} \varphi_1^{2/3} - a_2^2 \operatorname{tg} \varphi_2^{2/3}}{\operatorname{tg} \varphi_2^{2/3} - \operatorname{tg} \varphi_1^{2/3}}. \end{array} \right.$$

Hieraus, oder wenn l und l' anderweitig bekannt sind[1]), findet sich aus einer zu dem Abstande a beobachteten Ablenkung φ:

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Erste HL.} & \dfrac{M}{H} = \frac{1}{2} a^3 \operatorname{tg} \varphi \left(1 - \frac{1}{4} \dfrac{l^2 - \frac{3}{2} l'^2}{a^2}\right)^2, \\ \text{Zweite HL.} & \dfrac{M}{H} = a^3 \operatorname{tg} \varphi \left(1 + \frac{1}{4} \dfrac{l^2 - 4 l'^2}{a^2}\right)^{3/2}. \end{array} \right.$$

Scheibenförmige Magnetnadeln. Magnetisirte, vertical stehende Stahlspiegel sind für kleine Magnetometer bequem. Die Formeln (4) oder auch (5) und (6) im Zusammenhange kann man natürlich hier ohne weiteres anwenden. Hat man aber z. B. einen Magnetstab, dessen Polabstand anderweitig bekannt ist, so wird man wünschen, die Correction wegen der Anwendung der Magnetnadel selbständig zu kennen. Man wird dieselben für kleine Scheiben meistens genügend genau folgendermassen schätzen können.

Wir nehmen einen Kreis vom Halbmesser ρ gleichförmig

1) Ist die Nadel nicht so kurz, dass man die höheren Glieder vernachlässigen darf, so werden auch für diese Correction am besten die Formeln benutzt (vgl. z. B. Riecke, l. c. p. 325), die sich auf punktförmige Pole beziehen.

Es wird vorgeschlagen, den Polabstand aus den Convergenzpunkten der Kraftlinien des Magnets, die man mittelst Eisenstaub bestimmt, zu ermitteln. Dies würde freilich bequem sein; aber um das Verfahren zu rechtfertigen, müsste zuerst nachgewiesen werden, dass die genannten Schnittpunkte praktisch für die Fernpole gesetzt werden können. Theoretisch ist dies bekanntlich im allgemeinen nicht der Fall.

magnetisirt an. Der freie Magnetismus befindet sich dann auf dem Umfange des Kreises, und das Längenelement ds des letzteren wird eine Menge $\pm c\,ds.dy/ds = \pm c\,dy$ enthalten, wenn y den Abstand des Elementes ds von dem horizontalen Durchmesser der Scheibe bedeutet, welcher letztere die magnetische Axe darstellt. Das magnetische Moment der Scheibe ist dann:

$$(7) \qquad M' = \int_{-\varrho}^{\varrho} 2\sqrt{\varrho^2 - y^2}\, c\, dy = c\varrho^2\pi.$$

Erste Hauptlage. Auf diese Nadel wirke ein Magnet, der im Abstande a von derselben in der Senkrechten auf ihrem Mittelpunkte liege. Die Kraft des Magnets auf einem Einheitspol im Mittelpunkte der Nadel sei $= k_I$. Die zur Scheibenebene senkrechte Componente der Kraft, welche der Magnet auf das Element $c\,dy$ des freien Magnets ausübt, ist dann, unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ϱ/a, gleich[1]):

$$k_I\left(1 - 3\frac{\varrho^2}{a^2}\right) c\, dy.$$

Der Correctionsfactor $1 - 3\varrho^2/a^2$ ist offenbar für alle Punkte der Peripherie derselbe, und muss also auch für das gesammte auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment gelten. Das letztere ist also gleich:

$$(8\,\mathrm{I}) \qquad k_1 M'\left(1 - 3\frac{\varrho^2}{a^2}\right).$$

Zweite Hauptlage. Der Magnet steht senkrecht zum Meridian. Die vom Magnet auf einen Einheitspol im Mittel-

1) Der Magnet M werde in zwei Componenten $M\cos\varphi$ und $M\sin\varphi$ zerlegt, wo $\sin\varphi = \varrho/\sqrt{a^2+\varrho^2}$. Die erstere Componente übt aus 1. HL. eine Kraft auf ein magnetisches Theilchen 1 in der Peripherie des Kreises aus, die wir, weil in dieser Correction der Magnet als kurz betrachtet werden kann, schreiben dürfen $= 2M\cos\varphi\,.\,(a^2+\varrho^2)^{-3/2}$. Die zur Scheibe senkrechte Componente dieser Kraft ist $2M\cos^2\varphi\,.\,(a^2+\varrho^2)^{-3/2}$. Ebenso rührt von der anderen Magnetcomponente her $-M\sin^2\varphi\,.\,(a^2+\varrho^2)^{-3/2}$. Beide zusammen geben also $M(a^2+\varrho^2)^{-3/2}(2\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$ $= 2Ma^{-3}(1 - \frac{3}{2}\varrho^2/a^2)(1 - \frac{3}{2}\sin^2\varphi)$. Nun für $\sin\varphi$ seinen Werth eingesetzt und ϱ^4/a^4 vernachlässigt, erhält man $2Ma^{-3}(1 - 3\varrho^2/a^2)$.

punkte der Kreisscheibe ausgeübte Kraft heisse k_{II}. Ein Element freien Magnetismus $c\,dy$ oder $c\,dx\,.\,x/\sqrt{\varrho^2-x^2}$ mit der Abscisse x erfährt dann eine Kraft gleich:

$$\varkappa = k_{II}\,.\,c\,dx\,\frac{x}{\sqrt{\varrho^2-x^2}}\,\frac{a^2}{(a^2+\varrho^2-2ax)^{3/2}}.$$

Das in derselben Horizontalen gegenüberliegende ebensogrosse Element erhält die Kraft:

$$\varkappa' = k_{II}\,.\,c\,dx\,\frac{x}{\sqrt{\varrho^2-x^2}}\,\frac{a^2}{(a^2+\varrho^2+2ax)^{3/2}}.$$

Das von diesen beiden Theilen herrührende Drehungsmoment ist $=(\varkappa+\varkappa')x$, wofür man durch Reihenentwickelung findet:

$$2k_{II}c\left(1-\frac{3}{2}\frac{\varrho^2}{a^2}\right)\left(1+\frac{15}{2}\frac{x^2}{a^2}\right)\frac{x^2\,dx}{\sqrt{\varrho^2-x^2}}.$$

Das Integral dieses Ausdruckes von $-\varrho$ bis ϱ genommen gibt das gesammte Drehungsmoment. Man findet mit erlaubten Kürzungen:

$$(8\,\mathrm{II})\quad k_{II}\,.\,c\varrho^2\pi\cdot\left(1-\frac{3}{2}\frac{\varrho^2}{a^2}\right)\left(1+\frac{45}{8}\frac{\varrho^2}{a^2}\right)=k_{II}\,.\,M'\left(1+\frac{33}{8}\frac{\varrho^2}{a^2}\right).$$

Was die Grösse ϱ anlangt, so haben Hallock und ich gefunden, dass bei der Anwendung einer Stahlscheibe vom Durchmesser d in der Tangentenbussole der freie Magnetismus im Abstande $\varrho = 0{,}40\,.\,d$ von dem Mittelpunkte anzunehmen war.[1])

Man wird nicht weit fehlgreifen, wenn man diese Annahme auf unseren Fall überträgt. Thut man dies, so beträgt also der Correctionsfactor wegen der Dimensionen der Scheibe für das aus einem Abstande a durch einen Magnet ausgeübte Drehungsmoment:

$$(9)\quad \begin{cases} \text{erste HL.} & 1-3\,\frac{\varrho^2}{a^2}=1-0{,}48\,\frac{d^2}{a^2}, \\ \text{zweite HL.} & 1+\frac{33}{8}\,\frac{\varrho^2}{a^2}=1+0{,}66\,\frac{d^2}{a^2}, \end{cases}$$

also die Coëfficienten nahe $^1/_2$, bez. $^2/_3$.

Vergleicht man diese Ausdrücke mit denjenigen für gestreckte Nadeln vom Polabstande l', nämlich $1-{}^3/_4\,l'^2/a^2$

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 22. p. 411. 1884.

und $1 + {}^3/_2 l'^2/a^2$, so sieht man $0{,}48 d^2$ statt ${}^3/_4 l'^2$ und $0{,}66 d^2$ statt ${}^3/_2 l'^2$ eintreten.

Man kann also die dort gegebenen Ausdrücke, Gl. (6), auch auf die Scheibennadeln vom Durchmesser d anwenden, wenn man als „Polabstand" einer Scheibennadel einsetzt:

in erster HL. $l' = 0{,}80 \,.\, d$,
in zweiter HL. $l' = 0{,}66 \,.\, d$.

Diese Betrachtung beansprucht natürlich nichts weiter, als in Ermangelung exacter Angaben eine ungefähre Schätzung der für Scheibennadeln aus ihren Dimensionen entspringenden Correctionen zu geben. Für kleine Scheiben wird dieselbe häufig ausreichend genau sein.

V. *Nachtrag zu meiner Ohmbestimmung; von F. Himstedt.*

Bei meiner Bestimmung des Ohm[1]) habe ich mich einer Methode bedient, die es gestattet, den in absolutem Maasse zu messenden Widerstand direct in Form einer Siemens-Einheit zu benutzen. Ich hatte damals zu dem Zwecke von der Firma Siemens und Halske drei Einheiten bezogen, eine Doseneinheit und zwei sogenannte Gefässeinheiten, bei welch letzteren behufs sicherer Temperaturmessung, resp. Constanthaltung der Temperatur, der Behälter mit isolirender Flüssigkeit gefüllt und dann noch in ein Flüssigkeitsbad eingesenkt werden kann. Da alle bis dahin ausgeführten Reproductionen der Quecksilbereinheit gezeigt hatten, dass die von Siemens und Halske gelieferten Etalons thatsächlich den angegebenen Werth besassen, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, für meine Versuche selbst eine Quecksilbereinheit anzufertigen, sondern habe den Nominalwerth der gelieferten Einheiten als richtig angenommen. Um sicher zu sein, dass nicht etwa ein zufälliger Fehler bei der Justirung untergelaufen sei, hatte ich eine Einheit ge-

1) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 547. 1885.

nommen, Nr. 3194, die im April 1884, und zwei Nr. 3618 und 3619, die im März 1885 angefertigt waren. Ich hatte dieselben am 26. April 1885 vor Beginn der Versuche und am 12. Juli 1885, nachdem dieselben im wesentlichen beendigt waren, miteinander verglichen und ihr Verhältniss beide Male in Uebereinstimmung mit den Angaben von Siemens und Halske gefunden. Nach diesen sollte bei 18,2° C. Nr. 3618 zu Nr. 3619 zu Nr. 3194 sich verhalten wie 0,998 779 : 0,999 028 : 1. Ich fand am 26. April 1885: 0,998 827 : 0,999 097 : 1 und am 12. Juli 1885: 0,998 843 : 0,999 062 : 1. Da nun 3194 ausser zu jenen Vergleichungen gar nicht, 3618 nur zu wenigen Versuchen, 3619 aber zu allen Vorversuchen und 67 definitiven Messungen benutzt war, auch das Alter der Einheiten, wie schon erwähnt, verschieden war, so glaubte ich, aus jenen Vergleichungen schliessen zu dürfen, dass auch der absolute Werth der Einheiten sich nicht merklich geändert hätte, da ich es für ausgeschlossen hielt, dass sich dieselben so gleichmässig geändert haben sollten. Leider hat sich diese Annahme als falsch erwiesen. Um ganz sicher zu gehen, sandte ich im November 1885 nach Abschluss der Arbeit Nr. 3619 an Siemens und Halske mit der Bitte, die Einheit nochmals mit einer Quecksilbernormale zu vergleichen. Hr. Dr. Frölich hatte die Güte, diese Vergleichung vorzunehmen, und fand bei wiederholten Messungen im Februar und April 1886:

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei 17,3° C. $\alpha = 0{,}000\,363$,

während im März 1885 gefunden war

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei 20,9° C. $\alpha = 0{,}000\,36$,

sodass also danach eine Widerstandszunahme von 0,0013 S.-E. stattgefunden hätte. Da aber ausserdem inzwischen von Siemens und Halske für die Berechnung des Ausbreitungswiderstandes die von Lord Rayleigh gegebene Formel angenommen war, wodurch bei einer ihrer Röhren von 1 S.-E. Widerstand eine Correction von $-0{,}00022$ sich ergeben hatte, so ergibt sich im ganzen für Nr. 3619 eine Zunahme des Widerstandes um 0,00152 S.-E.

Sobald ich die Einheit zurückerhalten, habe ich im April 1886 Vergleichungen derselben mit den beiden anderen vor-

genommen, die das folgende Resultat ergaben. Wenn wir nach oben annehmen, dass 3619 eine Zunahme von 0,00152 S.-E. erfahren hat, so ergibt sich eine Zunahme:

für 3618 von 0,00128,
„ 3194 „ 0,00152.

Hr. Dr. Frölich hatte weiter noch die Güte, auch 3618 und 3194 mit Quecksilbernormalen zu vergleichen und theilte mir als Gesammtresultat der im Juni und Juli 1886 ausgeführten Messungen mit:

„Die Widerstandszunahme beträgt darnach:

bei Gefässeinheit 3618 in 16 Monaten 0,00164 S.-E.
„ „ 3619 „ 12½ „ 0,00151 „
bei Doseneinheit 3194 „ 27 „ 0,00205 „."

Nachdem ich alle Einheiten im December 1886 zurückerhalten hatte, habe ich selbst auch wieder eine Vergleichung ausgeführt und gefunden: Unter der Voraussetzung, dass

Nr. 3619 eine Zunahme von 0,00152 S.-E.

erfahren, ergibt sich für:

Nr. 3618 eine Zunahme von 0,00144 S.-E.
„ 3194 „ „ 0,00169 „.

Die Differenzen, welche meine Messungen für 3194 gegenüber den von Hrn. Dr. Frölich gefundenen Werthen zeigen, finden zum Theil wohl ihre Erklärung in der Schwierigkeit einer genauen Temperaturbestimmung bei den gewöhnlichen Doseneinheiten, und ich glaube, meinen Messungen denselben Werth beilegen zu sollen, wie jenen, besonders da ich die zweite Messung mit ganz anderen Apparaten (Brücke, Widerstandskasten, Galvanometer, Thermometer waren andere) ausgeführt habe.

Die vorstehend mitgetheilten Zahlen erscheinen besonders um deswillen beachtenswerth, weil sie zeigen, dass alle drei Einheiten, obgleich von verschiedenem Alter und obgleich ganz verschieden benutzt, sich fast genau in demselben Verhältniss geändert haben. Die Firma Siemens und Halske hatte die Güte, mir als mögliche Erklärung dieser Erscheinung noch das Folgende zu schreiben: „... Wir fügen hinzu, dass ähnliche Widerstandszunahmen an einer Reihe von Neusilbernormalen constatirt wurden, deren Anfertigung aus

derselben Zeit stammt, in welcher die obigen Normalen erstellt wurden, und bemerken dabei, dass eine so erhebliche Widerstandszunahme bei Neusilberdrähten von uns bisher nicht constatirt wurde. Was die Erklärung dieser Erscheinung betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass die in unserem Etablissement geltende Vorschrift der langen Ablagerung der Neusilberdrähte durch jetzt nicht mehr constatirbare Versehen in diesen Fällen nicht beobachtet und nicht genügend abgelagerter Draht für obige Normalen verwendet wurde.

Um die Wiederkehr so störender Aenderungen zu vermeiden, haben wir Einrichtungen dahin getroffen, 1) dass das Neusilber in möglichst gleichmässiger Zusammensetzung und aus möglichst reinen Rohmaterialien hergestellt wird, 2) dass von jedem Gussblock eine chemische Analyse genommen wird, 3) dass die Drähte nach der Bespinnung und Wickelung wenigstens 6 Monate lagern, bevor sie zur Herstellung von Etalons und Widerstandskasten verwendet werden."

Ob diese Erklärung die richtige, resp. ausreichende, wird sich nachträglich schwer entscheiden lassen, so wenig ich auch an der Richtigkeit der ursprünglichen Bestimmung zweifle, aber dazu müsste dieselbe doch wohl mit vollster Sicherheit bewiesen werden können. Dass die letzte Bestimmung richtig, dafür spricht ausser der Uebereinstimmung der vielfachen von Siemens und Halske gütigst ausgeführten Messungen auch das Resultat, welches Hr. Glazebrook erhielt bei einer Vergleichung von 3619 mit 1 B.-A.-U., welche er auf meine Bitte die Güte hatte auszuführen. Es ergab sich als Mittel aus zwei Vergleichungen mit je vier Beobachtungen:

$$\text{Nr. } 3619 = 0{,}95374 \text{ B.-A.-U.} \pm 0{,}00003 \text{ bei } 16{,}25^0 \text{ C.}$$

Da Nr. 3619 bei 16,25° nach oben = 0,9996 S.-E., so ergibt sich hieraus:

$$1 \text{ S.-E.} = \frac{0{,}95374}{0{,}9996} = 0{,}95412 \text{ B.-A.-U.},$$

welcher Werth, wie Hr. Glazebrook bemerkte, zufällig genau gleich dem von Lord Rayleigh für jenes Verhältniss gefundenen ist.

Es entzieht sich natürlich auch jeglicher Beurtheilung, wann die Aenderung des Widerstandes eingetreten, resp. in welcher Beziehung zur Zeit dieselbe steht. Da ich bei meiner Ohmbestimmung unter Zugrundelegung des Werthes:

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei 20,9° C. gefunden,

hatte: 1 Ohm = 1,0601 S.-E.[1]),

und jetzt sich für 3619 ein Werth ergeben hat, der um 0,00152 grösser ist, so kann ich als Resultat jener Arbeit nur zwei Grenzen angeben, zwischen denen der Werth des Ohm nach meiner Bestimmung liegt, nämlich der Werth eines Ohm liegt hiernach zwischen:

1,0601 S.-E. und 1,0616 S.-E.

Ich beabsichtige die Untersuchung später wieder aufzunehmen, habe aber geglaubt, diese Notiz veröffentlichen zu sollen einmal, weil ich in der nächsten Zeit durch andere Arbeiten in Anspruch genommen bin und das Resultat meiner Messungen nicht gern so lange uncorrigirt lassen wollte, dann aber auch weil die hier constatirte bedeutende und gleichmässige Aenderung mehrerer Neusilberrollen vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen kann, denn dieselbe zeigt, dass man Widerstände aus Neusilberdraht stets nur mit der allergrössten Vorsicht benutzen darf, und dass man im besonderen aus dem ungeänderten Verhältnisse mehrerer solcher Widerstände nicht ohne weiteres den Schluss ziehen darf, dass dieselben auch absolut genommen ungeändert geblieben seien.

Ich habe in der ganzen einschlägigen Literatur keine präcisen Angaben darüber finden können, wie lange man nach der Anfertigung von Neusilberrollen warten muss, um eines constanten Widerstandes sicher zu sein, noch in welcher Abhängigkeit die eintretenden Veränderungen von der Dicke und sonstigen Beschaffenheit der Drähte, von der häufigeren oder selteneren Benutzung derselben, der Intensität der durchgeschickten Ströme etc. stehen. Bis jetzt ist man, glaube ich, ziemlich allgemein der Ansicht gewesen, wie das auch aus den oben angeführten Vorschriften von Siemens und

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 28. p. 353. 1886.

Halske und ähnlichen von Hartmann und Braun[1]) hervorgeht, dass schon circa 6 Monate nach der Wickelung die Neusilberrollen einen hinreichend unveränderlichen Widerstand darbieten. Ich glaube aber nicht, dass man die eingangs mitgetheilten Beobachtungen hiermit in Einklang bringen kann, und dasselbe gilt mehr oder weniger von verschiedenen Beobachtungen, die gelegentlich der Ohmbestimmungen über diesen Punkt gemacht sind.

Im allgemeinen sprechen die hier gemachten Erfahrungen sehr zu Gunsten der Neusilberwiderstände. Mit Ausnahme des Hrn. Lorenz, der seine Messungen direct an Quecksilberröhren ausgeführt hat, haben alle Beobachter bei ihren Ohmbestimmungen Neusilberwiderstände benutzt und sind, glaube ich, alle in ähnlicher Weise vorgegangen wie ich, d. h. sie haben die Neusilberrollen vor den Beobachtungen mit Quecksilberröhren verglichen, resp. vergleichen lassen, und haben die Vergleichung wiederholt, nachdem die eigentlichen Messungen beendigt waren, und bei keinem hat sich, soviel mir bekannt, eine namhafte Aenderung des Neusilberwiderstandes constatiren lassen.[2]) Auf der anderen Seite finden sich aber gerade in jenen Publicationen auch wieder beachtenswerthe Beispiele von Widerstandsänderungen bei Neusilberdrähten.

Bei Hrn. Dorn[3]) findet sich p. 798 unter den Angaben über die Calibrirung eines Widerstandskastens und Zurückführung der einzelnen Theile desselben auf eine von Hrn. Fröhlich mit einer Quecksilbernormalen verglichenen Einheit die Bemerkung: „Gegen die ein Jahr vorher gefundenen Werthe zeigen die obigen Differenzen. Da aber im April 1881 nur die durch den bewegten Magnet inducirten Ströme

1) Hartmann u. Braun, Electrotechn. Anz. Nr. 22. 1886.

2) Es würde auf dem angegebenen Gesichtspunkte, vielleicht auch mit Rücksicht auf meine ungünstigen Erfahrungen, entschieden von Interesse sein, wenn diejenigen Beobachter, welche eine nachträgliche Controle ihrer Einheiten noch nicht ausgeführt, resp. das Resultat derselben noch nicht bekannt gegeben haben, dies noch thun werden.

3) E. Dorn, Wied. Ann. 17. p. 773. 1882.

die Widerstände durchflossen haben, so ist die Aenderung jedenfalls schon vorher erfolgt."

Hr. G. Wiedemann[1]) hat bei einer Siemens'schen Doseneinheit constatirt, dass dieselbe sich in 21 Jahren um 0,002 S.-E. geändert hat. Hr. Wiedemann fügt hinzu, dass durch die Einheit von nicht besonders geübten Praktikanten wohl auch öfter stärkere Ströme hindurchgeschickt sein könnten. Beide Herren berühren damit einen Punkt, der meines Erachtens nach der Aufklärung bedarf. Dass durch die Rolle des Hrn. Wiedemann ein so starker Strom hindurchgegangen sein sollte, dass dadurch die Löthstellen erweicht und geändert wären, ist doch wohl kaum anzunehmen. Welches ist dann nun aber die erlaubte Stromintensität?

Hr. Strecker hat die Vermuthung ausgesprochen, dass die Differenz in den Werthen, welche Hr. Glazebrook[2]) und er selbst bei Vergleichung von Quecksilbernormalen mit einer von ihm angefertigten Copie aus Neusilberdraht erhalten haben, sich möglicherweise aus einer Widerstandsvergrösserung des letzteren erklären lasse.

Eine werthvolle Beobachtung über die hier in Frage kommende Erscheinung enthält der Report of the Committee appointed for the purpose of constructing and issuing practical standards for use in electrical measurements vom Jahre 1883. Danach sind 8 Widerstandsrollen im Jahre 1867 von Hockin, im Jahre 1876 von Chrystal und Saunder und 1879—1881 von Fleming miteinander verglichen. Hr. Fleming findet, dass die Rollen bei den betreffenden Temperaturen, bei welchen jede derselben ursprünglich genau gleich 1 B.-A.-U. war, nicht mehr einander vollkommen gleich sind. Die grösste Differenz zwischen zwei Rollen beträgt 0,0011 B.-A.-U. Darf man nun hieraus allein schliessen, dass auch der absolute Werth der Widerstandsrollen sich nur um entsprechend kleine Beträge geändert habe? Nach den oben mitgetheilten Erfahrungen bin ich geneigt, mit Nein zu antworten. Ebenso kann ich auch eine Beobach-

1) G. Wiedemann, Abhdlgn. der Berl. Acad. vom Jahre 1884.
2) Glazebrook, Phil. Mag. **20.** p. 354. 1885.

tung des Hrn. Glazebrook[1]), der für das Verhältniss zweier Widerstandsrollen im Jahre 1884 fand: 10:9,98335, während Lord Rayleigh 1882 dafür 10:9,98330 gefunden hatte, nicht mehr als ausreichenden Beweis dafür ansehen, dass beide Rollen in ihrem Widerstande vollkommen ungeändert geblieben sind.

Ich glaube, so lange die Bedingungen der Unveränderlichkeit des Neusilberwiderstandes nicht durch ausgiebigere Versuche und Erfahrungen festgestellt sind, wird man bei Arbeiten, welche eine Genauigkeit von 0,001 erfordern, immer auf die Quecksilberwiderstände recurriren und die benutzten Neusilberrollen vor und nach der Arbeit mit jenen vergleichen müssen. Für die Verwendung in der Praxis dürften dagegen die hier in Frage kommenden Aenderungen der Neusilberwiderstände ohne grössere Bedeutung sein.

Darmstadt, März 1887.

VI. *Einfache Methode, ein Galvanometer zu graduiren; von O. Grotrian.*

(Hierzu Taf. V Fig. 6.)

Bei der Graduirung eines Galvanometers hat sich der Verfasser kürzlich eines Verfahrens bedient, welches nicht bekannt zu sein scheint; denn dasselbe ist nicht enthalten unter den Methoden, welche in G. Wiedemann's Werke: Die Lehre von der Electricität[2]), beschrieben sind. Das Verfahren möge hier mitgetheilt werden, da dasselbe bezüglich der Einfachheit und Genauigkeit den bereits bekannten Methoden mindestens gleichstehen dürfte.

Die Versuchsanordnung ist sehr ähnlich derjenigen bei der bekannten Poggendorff'schen Compensationsmethode. Das zu graduirende Galvanometer *Gt*, s. Fig. 6, wird durch

1) Glazebrook, Chem. News **50.** p. 256. 1884.

2) G. Wiedemann, Electricität **3.** p. 281. Braunschweig 1883.

einen kurzen dicken Draht, dessen Widerstand vernachlässigt werden kann oder anderenfalls in Rechnung zu ziehen ist, mit einem Rheostaten R verbunden in den Stromkreis A einer Säule von der electromotorischen Kraft S eingeschaltet. Die Leitung enthält ausserdem einen veränderlichen Widerstand R_1, der nur zur Stromregulirung dient und daher nicht bekannt zu sein braucht. An die Verbindungsstellen a und b des Galvanometers und des Rheostaten R mit der übrigen Leitung des Kreises A ist eine Zweigleitung B angelegt, welche ein constantes Element oder eine constante Säule von der electromotorischen Kraft E, ein empfindliches Galvanoskop Gs und einen Stromunterbrecher enthält. Das Element E muss so eingeschaltet werden, dass gleichnamige Pole von E und S mit a sowie mit b verbunden sind. Ausserdem muss $E < S$ sein.

Durch den Rheostaten R wird so viel Widerstand r_0 eingeschaltet, dass in der Leitung $aEGsb$ der Strom verschwindet. Man hält dieselbe nicht längere Zeit geschlossen, als zum Beobachten der Nadelstellung des Galvanoskops erforderlich ist. Hat man auf diese Weise das Element E compensirt, so ist die Potentialdifferenz in a und b gleich E.

Der Regulirwiderstand in R_1 sei zunächst so gewählt, dass die Intensität J_0 des in dem Kreise A fliessenden Stromes gleich derjenigen sei, für welche das Instrument bereits geaicht ist (z. B. durch Vergleichung mit einem Voltameter). Bezeichnet dann α_0 den am Galvanometer abgelesenen Winkel, g den Galvanometerwiderstand, so ist:

$$J_0 = f(\alpha_0) = \frac{E}{g + r_0}.$$

Wird nun bei einer anderen unbekannten Stromstärke J_1, für welche der Winkel α_1 abgelesen sei, das Element abermals compensirt, und bezeichnet r_1 den für diesen Fall in R eingeschalteten Widerstand, so ist:

$$J_1 = f(\alpha_1) = \frac{E}{g + r_1}.$$

Da nun: $E = J_0(g + r_0)$, so ist: $J_1 = J_0 \frac{g + r_0}{g + r_1}$

in Zahlen bestimmt.

Benutzt man als Regulirwiderstand R_1 einen Stöpselrheostaten, so gelingt es im allgemeinen nicht, die Nadel in Gs auf Null zu bringen. Man beobachtet dann bei etwas zu grossem und etwas zu kleinem Widerstande in R_1 und interpolirt aus den beiden am Galvanometer und Galvanoskop abgelesenen Winkeln denjenigen Winkel für das Galvanometer, welcher der Nullstellung des Galvanoskops entspricht. Um die in diesem Falle im Zweige B auftretenden schwachen Ströme der Empfindlichkeit des Galvanoskops anzupassen, wird man zweckmässig in den Zweig B einen Regulirwiderstand R_2 einschalten.

Bei dem beschriebenen Graduirungsverfahren sind Fehler infolge von Variationen der electromotorischen Kraft ausgeschlossen. Denn diese sind bei einem nahezu stromlosen constanten Elemente, welches nur kurze Zeit geschlossen wird, an sich von minimalem Betrage und können nöthigenfalls leicht berücksichtigt werden, dadurch, dass man zwischen den einzelnen Beobachtungen die erste von Zeit zu Zeit wiederholt.

Um über die Brauchbarkeit des Compensationsverfahrens ein Urtheil zu gewinnen, wurde dasselbe auf ein Siemens'sches Torsionsgalvanometer angewandt. Es war $E = 1$ Daniell, $S = 2$ Daniell. Als Galvanoskop diente dasjenige eines Siemens'schen Universalgalvanometers. Später wurden die Angaben des Torsionsgalvanometers verglichen mit denen eines aperiodischen Spiegelgalvanometers von Siemens, welches mit passendem Nebenschluss versehen mit dem Torsionsgalvanometer in denselben Stromkreis eingeschaltet war.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Ergebnisse beider Versuchsmethoden zusammengestellt.

Tabelle I.

Compensationsverfahren.

α	$\Delta\alpha$	r	α	$\Delta\alpha$	r
26,24	−0,02	42 Ohm	125,36	±0,00	8 Ohm
49,20	−0,18	22 „	150,60	−0,13	6,5 „
75,28	−0,10	14 „	161,44	−0,21	6 „
94,15	−0,16	11 „			

Tabelle II.

Vergleichung mit dem Spiegelgalvanometer.

α	$\Delta\alpha$	n	φ	tg φ
25,22	−0,12	91,72	2° 22′ 12″	0,04139
49,25	−0,19	180,12	4 37 28	0,08089
74,97	−0,25	276,75	7 1 25	0,12320
		Anderer Nebenschluss.		
74,97	−0,25	123,35	3° 10′ 54″	0,05559
100,08	−0,03	165,58	4 15 25	0,07443
125,14	±0,00	207,75	5 19 7	0,09310
150,12	−0,16	249,91	6 21 57	0,11156
159,94	−0,45	266,23	6 46 0	0,11865

Die mit α überschriebene Columne in Tab. I enthält die Angaben des Torsionsgalvanometers, die der Nullstellung des Galvanoskops entsprechen. Dieselben sind durch Interpolation (s. oben) erhalten. Die zweite Decimale ist noch angegeben, da bei der Ablesung am Galvanometer zwanzigstel Doppelgrade geschätzt wurden. In der dritten Columne sind unter r die Widerstände angegeben, welche im Rheostaten R eingeschaltet waren. Für den zu r zu addirenden Galvanometerwiderstand war $g = 0{,}99$ Ohm in die Rechnung einzuführen, wie sich durch eine Vergleichung desselben mit dem Widerstandskasten R ergab. Die Reihe unter $\Delta\alpha$ enthält die Correctionen, welche zu den abgelesenen Winkeln α hinzuzufügen sind, sodass das Verhältniss der corrigirten Winkel zugleich dasjenige der Stromstärken darstellt. Da eine Vergleichung des Torsionsgalvanometers mit einem Voltameter nicht vorgenommen war, so wurde die Berechnung unter der Annahme durchgeführt, dass die Correction für $\alpha = 125$ gleich Null sei.

In Tab. II haben die mit α und $\Delta\alpha$ überschriebenen Zahlen dieselbe Bedeutung wie in I. Auch hier sind die $\Delta\alpha$ unter der Voraussetzung $\Delta\alpha = 0$ für $\alpha = 125$ berechnet. Unter n ist der Scalenausschlag des Spiegelgalvanometers als Mittelwerth von mindestens sechs Ausschlägen angegeben. Ein Fehler infolge ungenauer Einstellung der Multiplicatorwindungen in den magnetischen Meridian ist nicht darin enthalten, da der Strom im Spiegelgalvanometer bei jeder

Beobachtung commutirt wurde. Unter φ sind die Ablenkungswinkel angeführt, in bekannter Weise aus n und dem Abstande zwischen Spiegel und Scala gleich 1106,1 Scalentheilen berechnet. Die Columne unter $\operatorname{tg}\varphi$ liefert endlich die relativen Werthe der Stromstärke.

Die in Tab. II mitgetheilten Zahlen sind bei Anwendung von zwei verschiedenen Nebenschlüssen des Spiegelgalvanometers erhalten. Die Correctionen für $\alpha = 25{,}22$ und 49,25 liessen sich in leicht ersichtlicher Weise berechnen, da für $\alpha = 74{,}97$ (bei zufälliger Gleichheit der Zahlen bis auf die zweite Decimale) Beobachtungen mit beiden Nebenschlüssen angestellt waren.

In Tab. III sind endlich die nach beiden Methoden erhaltenen Correctionen bezogen auf abgerundete Werthe der α zusammengestellt.

Tabelle III.

	Comp.-Verfahren	Vergleichung m. d. Sp.-G.	
α	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_2$	$\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_1$
25	−0,02	−0,12	−0,10
50	−0,18	−0,19	−0,01
75	−0,10	−0,25	−0,15
100	−0,13	−0,03	+0,10
125	±0,00	±0,00	±0,00
150	−0,13	−0,16	−0,03
160	−0,20	−0,45	−0,25

In der letzten Columne sind unter $\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_1$ die Differenzen der Correctionen angegeben. Da die Abweichungen höchstens den Betrag 0,25 erreichen, im Mittel sich aber auf 0,1 belaufen, so dürfte damit die Brauchbarkeit des Compensationsverfahren erwiesen sein. Die Differenz von 0,25 bei $\alpha = 160$ kann durch ein ungünstiges Zusammenwirken der Beobachtungsfehler im Betrage von 0,06 in jedem der beiden α von 0,15° bei der Ablesung des Galvanoskops und von 0,15 Scalentheilen entstanden sein.

Ein für manche Fälle wichtiger Vorzug des beschriebenen Verfahrens gegenüber der Vergleichung mit dem Spiegelgalvanometer liegt darin, dass sich dasselbe auch in

Räumen ausführen lässt, welche mässigen Erschütterungen ausgesetzt sind. Ausserdem darf die Compensationsmethode als relativ einfach bezeichnet werden, da dieselbe die mit einigen Umständlichkeiten verbundene Aufstellung eines Spiegelinstrumentes nicht erfordert.

Aachen, im April 1887.

VII. *Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen; von Otto Wiener.*

(Hierzu Taf. V Fig. 7—19.)

Die optischen Eigenschaften durchsichtiger Metallblättchen haben für die Theorie des Lichtes ein grosses Interesse und bieten dem Experimente noch ein weites Feld zur Ermittlung neuer Thatsachen. Von Herrn Professor Kundt angeregt, die Absorption des Lichtes in dünnen Metallschichten zu untersuchen, vermisste ich in den bisher darüber vorhandenen Arbeiten eine allgemeine, d. h. auf alle Metalle anwendbare und genaue Methode, die Dicke dieser Schichten zu bestimmen. Da aber eine solche die wesentliche Voraussetzung zur Feststellung des absoluten Betrages der Absorption bildet, so war es meine nächste Aufgabe, eine derartige Methode aufzusuchen. Die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Bemühungen bilden den ersten Theil der vorliegenden Arbeit (Abschnitt I und II).

Der zweite Theil (Abschnitt III—V) handelt über die Phasenänderung des reflectirten Lichtes und entstand Schritt für Schritt aus dem ersten. Eine grosse Schwierigkeit nämlich, welche sich bei den Dickenbestimmungen entgegenstellt, besteht in der Veränderlichkeit der Phasenänderung, welche das Licht bei Reflexion an dünnen Metallschichten erleidet. Geringe, schwer zu verhütende Verunreinigungen des Metalles sind hiervon nicht die alleinige Ursache; die Phasenänderung hängt auch von der Dicke der Schicht ab. Dieser Umstand führte zunächst zu der Frage: Welches ist der Gang der Phasen-

änderung, wenn die Dicke des Metalles von Null bis zur Undurchsichtigkeit zunimmt? Diese Frage hat ein selbständiges theoretisches Interesse. Denn mit ihr zugleich wird die folgende entschieden: Entspricht die Aenderung der Phase einer Beschleunigung oder Verzögerung? Diese Frage war bis jetzt nicht sicher beantwortet.

Es gelang mir, zunächst für Silber eine sichere Antwort zu finden (Abschnitt III), und es hat dies darin seinen Grund, dass mir in den durch das Zerstäuben einer Kathode hergestellten Spiegeln [1]) ein dazu geeigneteres Material zu Gebote stand, als dies bei früheren darauf abzielenden Beobachtungen der Fall war.

Jetzt lag es nahe, auch für durchsichtige Körper diese Frage zu behandeln. Die deshalb angestellten Versuche führten zu merkwürdigen Interferenzerscheinungen, welche auftreten, wenn man Licht an zwei aneinander grenzenden dünnen Blättchen reflectiren lässt und spectral zerlegt (Abschnitt IV). Es stellt sich heraus, dass man diese Interferenzerscheinungen zu einer ausserordentlich feinen Methode der Dickenbestimmung verwerthen kann, welche bei Silber eine Lamellendicke von der Grösse eines Milliontelmillimeters noch der Messung zugänglich macht.

Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, für Silber nicht allein den Verlauf, sondern auch die genaue Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Schicht festzustellen. Dies führt somit wieder auf die Untersuchung der Phasenänderung bei durchsichtigen Metallschichten zurück (Abschnitt V).

Erster Theil.

I. Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen im allgemeinen.

§ 1. Die bisherigen Methoden.

Das einfachste Verfahren, die Dicke eines Metallblättchens zu ermitteln, ist die Wägung. Dasselbe setzt voraus, dass die Lamelle überall die gleiche Dicke besitzt. Dieser Anforderung genügen aber im allgemeinen die Metallblättchen, die man

1) Vgl. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.

herzustellen vermag, sehr wenig. Man ist daher auf optische Methoden angewiesen. Die einzige, auf alle Metalle anwendbare Methode, die meines Wissens bis jetzt vorliegt, rührt von Quincke her.[1])

Von einer auf Glas aufgetragenen Metallschicht wische man an der Stelle, deren Dicke zu bestimmen ist, einen Streifen weg und presse eine Glaslinse auf, so dass sie das Metall genau an der Grenze des Streifens berührt. Die Dicke ergibt sich dann aus der Farbe der Luftschicht, die am Berührungspunkt der Linse an das Metall angrenzt und somit die gleiche Dicke wie dieses besitzt.

Quincke bemerkt jedoch, dass leicht Staubtheilchen zwischen Linse und Platte unbemerkt bleiben, und man dann eine zu grosse Dicke der Metallschicht findet. Er benutzte daher zu seinen optischen Untersuchungen meist Silberschichten, deren Dicke er nach einer Methode von Fizeau[2]) bestimmte. Durch Auflegen eines Jodkornes verwandelt man das Silber in Jodsilber und vergleicht die Farbe desselben mit den Farben der Newton'schen Ringe, für welche Quincke eine ausführliche Tabelle aufgestellt hat.[3]) Dann berechnet sich aus der Dicke d der Jodsilberschicht die Dicke der ursprünglichen Silberschicht nach der Formel:

$$D = \frac{Ag \cdot s_{AgJ}}{AgJ \cdot s_{Ag}} d,$$

worin s_{Ag}, s_{AgJ} bezüglich die specifischen Gewichte für Silber und Jodsilber bedeuten; Ag das Atomgewicht von Silber und AgJ die Summe der Atomgewichte von Silber und Jod.

Später hat Wernicke[4]) für Silber eine Methode angegeben, welche die eben erwähnte an Genauigkeit übertrifft. Dieselbe besteht darin, dass er von dem in Jodsilber verwandelten Blättchen senkrecht reflectirtes Licht spectral zerlegt. Aus der Lage der im Spectrum auftretenden Interferenzstreifen kann man dann die Dicke des Jodsilbers finden nach der Formel:

1) Quincke, Pogg. Ann. **129.** p. 178. 1866.
2) Fizeau, Compt. rend. **52.** (1) p. 274. 1861.
3) Quincke, l. c. p. 180.
4) Wernicke, Pogg. Ann. **Ergbd. 8.** p. 68. 1878.

$$d = n\frac{\lambda}{2}.$$

wo λ die Wellenlänge in Jodsilber für die ausgelöschte Farbe bedeutet, n eine ganze Zahl, welche die Ordnung des Interferenzstreifens angibt, und aus der Lage eines zweiten im Spectrum vorhandenen Streifens oder durch Vergleichung mit einem Streifen von bekannter Ordnung gefunden wird. Der von Wernicke benutzte Apparat besteht einfach aus einem Spectrometer, welches in seiner Spaltröhre einen zur Axe derselben unter 45° geneigten Glasspiegel enthält, der durch eine seitlich angebrachte Oeffnung Licht empfängt und durch den Spalt auf das zu untersuchende Blättchen wirft. Von hier senkrecht reflectirt, geht das Licht durch den Spalt zurück, wird vom Prisma zerlegt und gelangt dann in das Fernrohr des Beobachters.

Die beiden zuletzt besprochenen Methoden können nur auf solche Metalle angewandt werden, welche wie Silber sich in eine Verbindung überführen lassen, die hinreichend durchsichtig ist, um die gewünschten Interferenzerscheinungen zu zeigen. Bis jetzt ist das bei den meisten Metallen noch nicht gelungen.

§ 2. Neue Methode der Dickenbestimmung.

Das von Quincke zur einer allgemeinen Methode der Dickenbestimmung benutzte Princip, die Interferenzen nicht durch die Lamelle selbst, sondern durch eine dünne Luftschicht zu erzeugen, lässt sich in einer Weise verwerthen, dass man den Mangel seiner Methode vermeidet. Dies geschieht, wenn man die gesuchte Dicke nicht als diejenige einer Luftschicht direct, sondern als den Dickenunterschied zweier aneinandergrenzender Luftschichten bestimmt. Von einer auf Glas hergestellten Lamelle wische man einen Streifen weg, lege eine zweite ebene Glasplatte auf (s. Querschnitt der Platten Fig. 7_a) und betrachte das Ganze im reflectirten Lichte einer Natriumflamme. Man nimmt dann ein System von Interferenzstreifen wahr (Fig. 7_b), welche im allgemeinen stetig verlaufen. Nur an der Grenze der entblössten Stelle sind die Interferenzstreifen gegen einander verschoben. Diese Verschiebung rührt von

der Verschiedenheit der Gangunterschiede her, welche die an der hinteren Fläche der Luftschicht zu beiden Seiten der Grenze reflectirten Strahlenbündel gegen das an der vorderen Fläche reflectirte besitzen. Die Differenz der Gangunterschiede darf nur dann allein auf Kosten des Dickenunterschiedes der Luftschichten gesetzt werden, wenn die Phasenänderung der Reflexion an der Lamelle die gleiche ist wie die an Glas; der Einfachheit halber sei zunächst angenommen, man habe es nur mit Lamellen zu thun, die dieser Anforderung entsprechen.

Würde man nun die Lage der Interferenzstreifen ausser im Natriumlicht noch in dem einer anderen homogenen Flamme bestimmen, so könnte man hieraus schon die Dicke der Lamelle finden. Besser bedient man sich aber des weissen Lichtes nach der von Wernicke angegebenen Methode. Nachdem die beiden Platten aneinander befestigt sind, bringt man sie vor den Spalt des Spectrometers so, dass die Grenze der von der Lamelle entblössten Stelle senkrecht zum Spalt verläuft. Das Spectrum zeigt dann zwei Systeme von Interferenzstreifen, welche an der der Grenze des Streifens entsprechenden Linie gegen einander verschoben sind (vgl. Fig. 9). Die beiden Theile des Spectrums, die so entstehen und übereinander liegen, werde ich in Zukunft der Einfachheit halber Interferenzfelder oder kurzweg Felder nennen. Die Verschiebung ist für verschiedene Stellen des Spectrums verschieden, weil der Dickenunterschied der Luftschichten für jede Farbe einen anderen Gangunterschied bedingt. Die Messung der Verschiebungen an nur zwei Stellen würde schon genügen, die Dicke der Lamelle zu bestimmen. Die Einzelheiten der Methode werden in § 4 gegeben.

§ 3. Beseitigung etwaiger Bedenken gegen die neue Methode.

a) Unebenheit der Platten. Zunächst mag man einwenden, dass Unebenheiten der aufgelegten Platte Fehler bedingen könnten. Dies wäre in der That dann der Fall, wenn die Platte gerade an der in Betracht kommenden Stelle eine plötzliche Vertiefung aufwiese. Es dürfen daher nur solche Gläser verwendet werden, welche auf ein Planglas aufgelegt

einen stetigen Verlauf der Interferenzcurven zeigen. Absolute Ebenheit ist nicht erforderlich, da die zwei bei der Dickenbestimmung in Betracht kommenden Stellen unmittelbar nebeneinander liegen.

Auf eines ist indes zu achten. Es ist wünschenswerth, dass die Interferenzstreifen im Spectrum nahezu senkrecht zur Grenze der Felder verlaufen, d. h. dass sich in einer zum Spalt parallelen Richtung die Dicke der Luftschicht nicht ändert. Das kann man leicht erreichen, wenn man die aufeinander gelegten Platten an ihrem Rande mit etwas Wachs- und Kolophoniumkitt aneinander befestigt und nun so lange an passenden Stellen presst, bis die Interferenzstreifen im reflectirten Natriumlicht senkrecht zur Grenze verlaufen. Beim Nachlassen des Druckes ändert sich dann die gegenseitige Lage der Gläser nicht mehr.

b) Auf den Oberflächen condensirte Gase. Einen Einfluss könnten zweitens die auf der Oberfläche der Spiegel condensirten Gasschichten haben. Es wurde schon mehrfach untersucht, ob die optischen Constanten spiegelnder Flächen durch atmosphärische Einwirkungen verändert werden. Indes kann man aus den bisherigen Beobachtungen auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres einen Schluss ziehen.

Um daher unmittelbar zu erkennen, ob bei der Dickenbestimmung condensirte Gasschichten eine Rolle spielen, habe ich zunächst nach Waidele's[1]) Angabe verschiedene Glas- und Metallspiegel so behandelt, dass man beim Behauchen derselben das Bild eines Stempels erblickte, der vorher eine Zeit lang auf ihnen geruht hatte. Trotzdem konnte man beim Auflegen einer Glasplatte auf einen derart präparirten Spiegel im reflectirten Natriumlicht keinerlei Knickungen der Interferenzstreifen wahrnehmen.

Nun könnte man einwenden, dass derartige Versuche für die vorliegenden Verhältnisse nicht entscheidend sind. Der Unterschied in den anhaftenden Gasschichten, der durch das Waidele'sche Verfahren hervorgebracht wird, könnte bedeutend übertroffen werden von dem Unterschied, der entstehen mag, wenn man von einer Wochen lang gelegenen La-

1) Waidele, Pogg. Ann. 59. p. 261. 1843.

melle behufs der Dickenbestimmung einen Streifen wegwischt und so neben der alten Lamellenoberfläche eine frische Glasoberfläche herstellt. Aus diesem Grunde versuchte ich nebeneinander mir eine alte und frische Glasoberfläche zu verschaffen. Eine Glasplatte wurde bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt und gleich nach der Abkühlung auf chemischem Wege mit Silber belegt. An einer Stelle wurde dasselbe sofort, an einer benachbarten erst nach einigen Wochen entfernt. Zur Untersuchung legte ich sodann eine zweite Glasplatte auf und brachte das Ganze vor den Spalt des Spectrometers. Es gelang mir nicht, eine Verschiebung der Interferenzstreifen zu entdecken.

Ein anderer Versuch, der allenfalls mit einer verschiedenen Condensation von Gasen auf Platin und Glas erklärt werden könnte, wird an anderer Stelle (§ 5, c) mitgetheilt. Um indes alle noch etwa vorhandenen Bedenken gegen die angegebene Methode zu zerstreuen, habe ich sie für einen Silberspiegel mit der Methode von Wernicke verglichen (§ 4, b).

§ 4. Anwendung der Methode auf nicht metallische Schichten.

a) Allgemeines. Man bezeichne mit D die Dicke der Luftschicht zwischen dem aufgelegten Glas und der Lamelle, mit d die Dicke dieser selbst; ferner λ_n, $\lambda_{n+1}\ldots$, λ'_m, $\lambda'_{m+1}\ldots$ die Wellenlängen der durch Interferenz ausgelöschten Farben für die dickere, bezüglich dünnere der aneinander grenzenden Luftschichten. Dabei sollen die Indices der λ die Ordnung der zugehörigen Streifen angeben. Dann ist:

$$2(D+d) = n\lambda_n = (n+1)\lambda_{n+1} = \cdots$$
$$2D = m\lambda'_m = (m+1)\lambda'_{m+1} = \cdots,$$

wobei vorausgesetzt ist, dass die Phasenänderung in Luft an der Lamelle gleich derjenigen in Luft an Glas ist.

Für die vier Unbekannten D, d, n, m hat man, da im Spectrum stets eine Anzahl dunkler Streifen sichtbar ist, mehr als vier Bestimmungsgleichungen, woraus sie gefunden werden können. Die λ werden durch Einstellung des Fadenkreuzes im Fernrohr auf die Mitte der Interferenzstreifen ermittelt. Vor den Messungen nämlich war das Spectrometer in der von Wernicke[1]) angegebenen Weise ein für allemal mit Fraun-

1) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 73. 1878.

hofer'schen Linien graduirt worden. Eine darauf gegründete graphische Interpolation gestattete dann, zu jeder Ablesung die entsprechende Wellenlänge zu finden.

Wenn der Einfachheit halber zukünftig gesagt wird, ein Streifen λ_n sei gegen einen anderen λ'_n um a Streifenbreiten verschoben, so ist unter Streifenbreite der Abstand zweier benachbarten Streifen desselben Interferenzfeldes, ausgedrückt durch die Differenz der ihnen entsprechenden Wellenlängen, d. h. die Grösse $(\lambda_n - \lambda_{n+1})$; und unter a das Verhältniss des Abstandes von λ_n und λ'_n zur Streifenbreite, d. h. die Grösse $(\lambda_n - \lambda'_n) : (\lambda_n - \lambda_{n+1})$ verstanden. Aus folgenden drei Gleichungen, welche dreien Interferenzstreifen entsprechen:

$$2(D + d) = n\lambda_n = (n + 1)\lambda_{n+1},$$
$$2D = n\lambda'_n$$

ergibt sich dann:

$$d = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \cdot \frac{\lambda_{n+1}}{2} = a \frac{\lambda_{n+1}}{2},$$

d. h. die Anzahl a der Streifenbreiten, um welche λ_n gegen λ'_n nach dem rothen Ende des Spectrums zu oder, wie ich fernerhin kurzweg sagen werde, nach dem rothen oder nach Roth zu verschoben ist, gibt an, ein Wievielfaches von $\lambda_{n+1}/2$ die gesuchte Dicke ist.

Es sei in obiger Formel a eine ganze Zahl, so folgt: Die Wellenlänge der Farben, für welche die Interferenzstreifen an der Grenze beider Felder sich decken, sind gleich der doppelten Dicke des Blättchens, dividirt durch eine ganze Zahl. Lässt man d constant und λ sich ändern, so ergibt sich: Die Verschiebung ist der zugehörigen Wellenlänge umgekehrt proportional. Die Wellenlängen der Linien C und G verhalten sich nun nahezu wie 3 : 2. Die Verschiebung der Interferenzstreifen ist also bei G ungefähr dreihalbemal so gross als bei C. Hieraus ersieht man, dass ein Blick auf die Vertheilung der Streifen im Spectrum sofort erkennen lässt, wie viel ganze Streifenbreiten die Verschiebung an einer bestimmten Stelle beträgt. Lässt man umgekehrt λ constant und d sich ändern, so folgt, dass die Verschiebung der Interferenzstreifen mit der Dicke des Blättchens proportional zunimmt. Und zwar verschieben sich dann die Streifen für die dünnere Luftschicht

bei wachsender Dicke des Blättchens gegen die Streifen der dickeren Luftschicht nach dem violetten zu. In der That sieht man bei einer keilförmigen Lamelle, von der man senkrecht zur Schneide des Keils einen Streifen weggewischt hat, wie die Interferenzen der dünneren Luftschicht gegen die anderen nach Violett zu sich verschieben und diese bisweilen überholen, wenn man die Platten vor dem Spalt in Richtung wachsender Lamellendicken vorbeiführt.

b) Vergleichung verschiedener Methoden. Zur genaueren Controle der Methode diente unter anderem der folgende Versuch. Es wurde auf einer Glasplatte mit der Silberlösung von Martin[1]) und der aldehydhaltigen Reductionsflüssigkeit von Wernicke[2]) ein Silberspiegel hergestellt. Derselbe wurde längs eines Streifens (Fig. 8) vom Silber entblösst, in einer dazu senkrechten Richtung auseinandergeschnitten und dann zur Hälfte in Jodsilber[3]) zur Hälfte in Schwefelsilber verwandelt. Die letztere Umwandlung geschah so, dass der Spiegel in eine mit Wasserstoff gefüllte Verbrennungsröhre gebracht wurde, in der sich einige Schwefelstücke befanden. Beim Erhitzen derselben entstanden Schwefeldämpfe, welche das Silber in Schwefelsilber überführten. An zwei früher benachbarten Stellen (a, b) wurden die Dicken beider Schichten nach dem neuen Verfahren und ausserdem die Jodsilberschicht nach dem von Wernicke bestimmt.

In den folgenden Tabellen bedeutet λ die einem Interferenzstreifen entsprechende Wellenlänge, n seine Ordnungszahl; d, d_1, d_2 bezüglich die Dicken der Lamelle selbst und der dickeren und dünneren Luftschicht. In der ersten Tabelle sind die ν die Brechungsexponenten,[4]) die l die zugehörigen Wellenlängen für Jodsilber. Wellenlängen und Lamellendicken sind im Folgenden stets in Milliontelmillimetern ($\mu\mu$) angegeben. Die Rechnung ist in der aus den Tabellen ersichtlichen Weise angestellt.

1) Martin, Compt. rend. **56**. p. 1044. 1863.
2) Wernicke, Pogg. Ann. **133**. p. 184. 1868.
3) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. **8**. p. 69. 1878.
4) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. **8**. p. 73. 1878.

Tabelle 1.

Dickenbestimmung der Jodsilberschicht nach Wernicke.

λ	ν	l	n	$2d = nl$	d
571,6	2,193	260,6	4	1042	521
482,7	2,298	210,1	5	1051	526
				Mittel:	*523*

Tabelle 2.

Dickenbestimmung der Jodsilberschicht nach der neuen Methode.

n	λ_1	$2d_1 = n\lambda_1$	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
22	—	—	661,1	14544	—
23	—	—	633,2	14564	—
24	651,5	15636	608,5	14604	1032
25	625,5	15638	583,7	14593	1045
26	601,0	15626	558,0	14508	1118
27	579,0	15633	538,0	14526	1107
28	557,7	15616	520,8	14582	1034
29	538,0	15602	503,2	14593	1009
30	520,8	15624	—	—	—
31	503,2	15599	468,5	14524	1078
32	488,2	15622	—	—	—
33	472,7	15599	—	—	—
34	459,4	15620	—	—	—
		Mittel: 15620		Mittel: 14560	

Die Differenz der Mittel von $2d_1$ und $2d_2$ ist:

$$2d = 1060; \quad \text{also:}$$

$$d = 530.$$

Tabelle 3.

Dickenbestimmung der Schwefelsilberschicht nach der neuen Methode.

n	λ_1	$2d_1 = n\lambda_1$	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
13	—	—	636,2	8271	—
14	624,6	8744	592,3	8292	452
15	583,6	8754	551,7	8276	478
16	546,8	8749	517,8	8285	464
17	514,0	8738	484,8	8242	496
18	483,9	8710	458,6	8255	455
19	458,1	8704	434,5	8256	448
20	434,5	8690	—	—	—
		Mittel: 8727		Mittel: 8268	

Die Differenz der Mittel von $2d_1$ und $2d_2$ ist:

$$2d = 459; \quad \text{also:}$$

$$d = 230.$$

Setzt man, um aus der Dicke der Jodsilberschicht rückwärts die der Silberschicht zu finden, in der oben (p. 631) angegebenen Formel für das Atomgewicht von Silber und Jod bezüglich 108 und 127, für die specifischen Gewichte von Silber und Jodsilber: 10,62 [1]) und 5,712 [2]), so ist die Dicke des Silbers $D = 0{,}247\, d$. Dann ergibt sich aus Tabelle 1:

$$D = 129,$$

aus Tabelle 2: $D = 131.$

Das Atomgewicht von Schwefel ist 32. Das specifische Gewicht schwankt für verschiedene Schwefelsilbersorten nach Wurtz [3]) zwischen 6,85 und 7,00. Setzt man $D = 129$, so gibt Tabelle 3 das specifische Gewicht des Schwefelsilbers = 6,84; nimmt man aber für dieses 7,00, da auch das Silber im gefällten Zustande ein höheres specifisches Gewicht als gewöhnlich besitzt, so findet man $D = 132$. Die drei verschiedenen Bestimmungen ergeben also für die Dicke des Silbers folgende Werthe:

129, *131*, *132* Milliontelmillimeter,

welche im Maximum von einander um weniger als 3 Proc. abweichen und für die Brauchbarkeit der neuen Methode sprechen.

Auffallend ist in Tabelle 2, dass die Einzelwerthe von $2d_2$ um 7 pro Mille, die von $2d_1$ nur um 3 von einander im Maximum abweichen. Auf den Streifen λ_2 mit der Ordnungszahl 30 konnte wegen seiner Verwaschenheit nicht sicher eingestellt werden. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, dass gerade an seine Stelle ein Streifen ($n = 5$) für Jodsilber fällt. Auch die anderen Unregelmässigkeiten rühren von den an der Rückseite der Jodsilberschicht reflectirten Strahlen her. Bringt man aus diesem Grunde für die λ_2 Correctionen an (vgl. die Berechnung solcher Correctionen in § 11), so ergibt sich, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, eine grössere Uebereinstimmung der Einzelwerthe von $2d_2$, während der Mittelwerth kaum geändert wird.

1) Conroy, Proc. of the Roy. Soc. of London **37**. p. 37. 1884.
2) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 74. 1878.
3) Wurtz, Dictionnaire de chimie.

Tabelle 4.

n	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
22	661,7	14557	—
23	632,0	14536	—
24	607,0	14568	1068
25	583,3	14583	1055
26	559,0	14534	1092
27	539,1	14556	1077
28	519,6	14557	1059
29	502,4	14570	1032
30	—	—	—
31	469,3	14548	1051
		Mittel: 14557	

während nach Tab. 2: 14560;
die dadurch eintretende Veränderung im Werthe von d ist zu vernachlässigen.

Bei dem Versuch mit Schwefelsilber sind die Abweichungen der Einzelwerthe für die Dicken beider Luftschichten von ungefähr gleicher Grösse; d. h. in Schwefelsilber ist die Absorption so gross, dass die an der hinteren Fläche der Schicht reflectirten Strahlen keinen merklichen Einfluss mehr auf die Erscheinung haben. In Fig. 9 ist diese schematisch dargestellt. Im rothen Ende des Spectrums beträgt die Verschiebung der Interferenzstreifen der dickeren Luftschicht gegen die der dünneren nach Roth zu etwa zwei Drittel, im blauen eine ganze Streifenbreite.

II. Methoden zur Dickenbestimmung dünner Metallschichten im besondern.

§ 5. Die Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion an Metallen.

a. Allgemeines. Wollte man das eben beschriebene Verfahren ohne weiteres auf Metalle anwenden, so würde die Rechnung stets zu kleine, ja unter Umständen negative Werthe für die Dicke liefern; ähnlich wie man nach Quincke[1]) negative Brechungsexponenten erhält, wenn man die Phasenänderung beim Durchgange durch eine dünne Silberschicht allein auf Kosten des in ihr zurückgelegten Weges setzt. Der Grund liegt in dem

1) Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 187. 1866.

anomalen Verhalten der Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion und beim Durchgange durch die Metalle. Die Phasenänderung der Reflexion hat Quincke[1]) bei Silber nach verschiedenen Methoden untersucht und fand dieselbe für Reflexion in Glas in der Nähe der senkrechten Incidenz (10—30°) gleich einer Beschleunigung von 0,3 bis 0,4 Wellenlängen.[2])

Später bestimmte Wernicke[3]) nach der folgenden höchst einfachen Methode die Phasenänderung für senkrechte Incidenz. Er belegte ein dünnes Glasplättchen zur Hälfte mit Silber und brachte es vor den Spalt seines Spectrometers (p. 632), die Silberseite vom Spalte abgewandt. Die Interferenzstreifen waren dann an der Stelle, wo die Reflexion an Silber begann, gegen die anderen um etwa eine viertel Streifenbreite nach Violett zu verschoben. Aehnliches Verhalten fanden Wernicke und Quincke auch bei anderen Metallen.

b. Die Phasenänderung bei Reflexion in Luft an Silber. Für die Reflexion in Luft, welche bei der Dickenbestimmung in Betracht kommt, hat Wernicke keine Beobachtungen angestellt. Quincke findet für diesen Fall mit verschiedenen Methoden verschiedene Resultate; zum Theil ein ähnliches Verhalten wie bei Reflexion in Glas. Ich habe daher in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Die Spiegel, die dazu dienten, waren durch Zerstäuben eines Silberdrahtes im Vacuum hergestellt.

Da diese Spiegel bei der vorliegenden Arbeit in ausgedehntem Maasse zur Verwendung kamen, soll von vorn herein auf einige Eigenthümlichkeiten derselben aufmerksam gemacht werden. Die Gestalt derselben ist die eines Konus, wenn die Kathode gestreckt und senkrecht auf die zu bestäubende Platte gerichtet ist. Fig. 10 stellt ein Stück des Querschnittes eines Silberspiegels dar, dessen Form durch Dickenbestimmung an mehreren Stellen ermittelt wurde. Ferner sind die Spiegel, wie Hr. Prof. Kundt[4]) nachgewiesen hat, doppelbrechend.

1) Quincke, Pogg. Ann. **142.** p. 192. 1871.

2) Um nicht vorzugreifen, gebe ich die Aenderungen der Phase vorerst wie Quincke und Wernicke als Beschleunigungen an.

3) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 198. 1876.

4) Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.

Diese Eigenschaft ist für die vorliegenden Versuche ohne Belang (s. § 8). Die Spiegel besitzen im allgemeinen einen ausserordentlichen Glanz. Nur wenn geringe Oxydation stattgefunden hat, welche oft schwer zu verhüten ist[1], wird der Metallglanz vermindert.

Zur Bestimmung der Phasenänderung wurde eine Glasplatte zum Theil von einem Glimmerblättchen mit geradliniger Begrenzung bedeckt und dann der Bestäubung mit Silber ausgesetzt. Sodann wurde das Glimmerblättchen wieder abgehoben, eine zweite Glasplatte aufgelegt und die Platten vor das Spectrometer gebracht. Nachdem die Verschiebung der Interferenzstreifen für die beiden aneinander grenzenden Luftschichten gemessen war, wurde die Dicke des Silbers durch Verwandeln in Jodsilber bestimmt. Dann ist die Dicke d_1 der Luftschicht an der vom Silber entblössten Stelle (s. Fig. 11) durch die zugehörigen Interferenzen unmittelbar gegeben, die der anderen Luftschicht d_2 mittelbar aus der Dicke D des Silbers. Aus jener und den für Reflexion an Silber auftretenden Interferenzen lässt sich also die Phasenänderung bei Reflexion in Luft an Silber berechnen. Es ergab sich im allgemeinen ungefähr die gleiche Phasenänderung wie bei Reflexion in Glas. Dieselbe näherte sich aber umsomehr derjenigen für Reflexion an einem durchsichtigen optisch dichteren Medium, d. h. der Phasenänderung von einer halben Wellenlänge, je weniger der Spiegel metallglänzend aussah, und je länger er nach seiner Herstellung gelegen hatte. Von den angestellten Versuchen sei nur einer des näheren erwähnt.

Es wurde ein Silberspiegel mit metallischem Glanze und von wechselnder Dicke mit aufgelegter Glasplatte untersucht. Bei einer Stelle, wo die Dicke des Spiegels 35 Milliontelmillimeter ($\mu\mu$) betrug, war in der Nähe der D-Linie keine Verschiebung vorhanden; bei einer Dicke von 29 $\mu\mu$ für $\lambda = 559$ sogar eine kleine Verschiebung von 0,07 Streifenbreiten der Interferenzen für die dünnere Luftschicht gegen die der dickeren nach Roth zu. D. h. die am Metall reflectirten Strahlen sind gegen die an Glas reflectirten durch den Vorgang der Reflexion

1) Dessau, Wied. Ann. 29. p. 355. 1886.

im ersten Falle um 0,12, im zweiten um 0,18 Wellenlängen verzögert, oder absolut genommen um 0,38 bezüglich 0,32 Wellenlängen beschleunigt.

Da es sehr schwer ist, reine metallische Oberflächen zu gewinnen, bemühte ich mich nicht weiter, constante Zahlen für die Phasenänderung in Luft zu erhalten. Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch bei Quincke die erwähnten Umstände die Inconstanz seiner Resultate bedingten. Wenigstens gibt er in einem Falle, wo das Silber von seinem gewöhnlichen Verhalten abweicht, an, dass es eine schlechte Politur oder einen matten Glanz zeigte.[1])

c. Der Einfluss des längeren Liegens der Spiegel auf die Phasenänderung. Dieser Einfluss ist für Silber schwer zu untersuchen, weil es sich in dünnen Schichten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen leicht verflüchtigt. Ich benutzte daher zu dem folgenden Versuche einen Platinspiegel. Ich hatte auch bei einem dünnen Platinspiegel ähnlich wie oben bei Silber eine Verschiebung der Interferenzstreifen für die Reflexion an Platin gegen die für Glas nach Roth zu gesehen. Ein anderer Platinspiegel von ziemlich gleichförmiger Dicke, welchen Hr. Dessau zu anderen Zwecken durch Wägung auf 30 $\mu\mu$ bestimmt hatte, und der bereits über ein viertel Jahr gelegen, zeigte im Gegentheil eine kleine Verschiebung nach Violett, welche einer Phasenänderung der Reflexion von etwa einer halben Wellenlänge entsprochen hätte. Dieser Spiegel wurde ausgeglüht. Nochmals untersucht, zeigte er jetzt eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen in entgegengesetzter Richtung wie zuvor, welche einer den Metallen eigenthümlichen Phasenänderung entsprochen hätte. Auch der Metallglanz des Spiegels hatte zugenommen.

Mit Sicherheit kann eine Erklärung dieses Verhaltens nicht angegeben werden. Berücksichtigt man den oben mitgetheilten Versuch mit der frischen und alten Glasoberfläche (§ 3, b), so möchte man geneigt sein, an eine während des Liegens eingetretene chemische Veränderung des Spiegels zu denken. Es steht aber nichts im Wege, die Ursache des Ver-

1) Quincke, Pogg. Ann. **142.** p. 216. 1871.

haltens in der vom Platin adsorbirten Gasschicht zu suchen, welche viel bedeutender als die auf der Glasoberfläche verdichtete sein könnte.

§ 6. Erweiterung der angegebenen Methode zur Dickenbestimmung von Metallschichten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass es nicht möglich ist, ein für allemal die Phasenänderung für ein Metall zu ermitteln und diese zur Dickenbestimmung nach der angegebenen Methode unmittelbar zu verwerthen. Es stehen dann noch im wesentlichen zwei Wege offen. Entweder man macht sich von der metallischen Phasenänderung unabhängig, oder man bestimmt sie in jedem einzelnen Falle. Das erstere geschieht, wenn man das Metall in eine Verbindung verwandelt, welche die normale Phasenänderung zeigt; es ist aber nach dem neuen Verfahren weder nöthig, dass diese Verbindung gut durchsichtig sei, noch dass man ihren Brechungsexponenten kenne. Die Brauchbarkeit eines solchen Verfahrens wurde oben (§ 4, b) für Schwefelsilber dargelegt.

Eine Methode, welche die metallische Phasenänderung auf eine andere Weise eliminirt, hat mir Hr. Prof. Kundt vorgeschlagen. Nachdem von dem Spiegel ein Streifen weggewischt ist, schlage man noch einmal eine dünne Metallschicht darauf nieder und untersuche ihn bei aufgelegter Glasplatte mit dem Spectrometer. Hat man den zweiten Niederschlag nicht auf den ganzen Spiegel ausgedehnt, so entstehen auf dem Spiegel vier Felder (s. Fig. 12), von denen eins (2) zweimal, zwei (1 und 3) einmal und eins (4) gar nicht mit einem Metallniederschlag versehen wurde. Führt man einen solchen Spiegel mit aufgelegter Glasplatte vor dem Spalt des Spectrometers vorbei, so bemerkt man eine plötzliche Aenderung der Verschiebung der Interferenzstreifen, sowie die Felder 2, 3 an Stelle von 1, 4 vor dem Spalt erscheinen. Und zwar verschieben sich die Streifen für die dickere Luftschicht plötzlich um ein der Phasenänderung entsprechendes Stück, gegen die anderen nach Roth, wenn die Platten im angegebenen Sinne verrückt werden.

Zur genauen Dickenbestimmung ist zweierlei erforderlich.

Erstens muss die Phasenänderung für die beiden verschieden dicken Metallschichten (2 u. 3) gleich gross sein. Inwiefern diese von der Dicke des Metalles abhängt, wird in § 13 für Silber angegeben. Zweitens muss der wiederholte Niederschlag auf den beiden Feldern 2 und 3 wenigstens an der Grenze gleich dick sein. Mit Silber ist mir dies beim Niederschlagen auf chemischem Wege nicht geglückt, wohl aber mit dem Zerstäuben einer Silberelectrode im Vacuum, wie das folgende Beispiel zeigen wird. Ein auf die angegebene Weise hergestellter Silberspiegel wurde behufs Dickenbestimmung in Jodsilber verwandelt. Die Grössen λ, n, d in der folgenden Tabelle bedeuten bezüglich die einem Interferenzstreifen zukommende Wellenlänge in Jodsilber, seine Ordnungszahl und die Dicke des Jodsilbers.

Tabelle 5.

Feld 1.			Feld 2.			Feld 3.		
n	λ	$d_1 = \frac{n\lambda}{2}$	n	λ	$d_2 = \frac{n\lambda}{2}$	n	λ	$d_3 = \frac{n\lambda}{2}$
2	260	260	3	274	411	1	314	157
3	175	263	4	205	410	2	151	151
Mittel:		$d_1 = 261$			$d_2 = 411$			$d_3 = 154$

Entspricht der Spiegel der oben gestellten Anforderung, so muss sein: $d_1 + d_3 = d_2$. Die Dickenbestimmung ergibt: $d_1 + d_3 = 415$; $d_2 = 411$. Die Abweichung der beiden Werthe liegt innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

Zur Controle der Methode selbst diente gleichfalls ein in angegebener Weise durch zweifaches Bestäuben hergestellter Silberspiegel. Der zweite Niederschlag wurde bis zur Undurchsichtigkeit getrieben, sodass die Gleichheit der Phasenänderung für die beiden Felder 2 und 3 ausser Frage gestellt war. Dies hatte allerdings den Nachtheil, dass an der zur Messung verwendeten Stelle das Silber nicht vollständig in Jodsilber verwandelt werden konnte. Denn die Ueberführung gelingt nur bis zu einer gewissen Dicke der Silberschicht. Zur Controle wurde daher der Silberspiegel auf dem Glimmerblättchen verwendet, welches beim erstmaligen Bestäuben dazu gedient hatte, die eine Hälfte der Glasplatte zuzudecken. Ich hatte

öfters zuvor die Beobachtung gemacht, dass beim Verwandeln eines solchen Spiegels in Jodsilber die Newton'schen Ringe auf Glas und Glimmer an der Grenze nicht gegeneinander verschoben waren; d. h. dass auf das Glas sich ebensoviel Silber abgesetzt hatte, als auf der benachbarten Stelle des Glimmers. Mittels eines einfachen Verfahrens konnte nun der Punkt des Glimmerblättchens ermittelt werden, welcher demjenigen des Spiegels auf der Platte entsprach, der zur Dickenbestimmung gedient hatte. Zur Prüfung der Genauigkeit dieses Verfahrens wurde dasselbe zweimal ausgeführt (s. Tab. 7 a u. b). Die Tabelle 6 enthält die nach der neuen Methode ausgeführten Messungen. Die Bezeichnungen sind den früheren analog. Die ungestrichenen λ entsprechen der dickeren, die gestrichenen der dünneren Luftschicht. Die Berechnung der gesuchten Dicke, d, der Silberschicht geschah nach der Formel:

$$2d = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \lambda_{n+1} = a\,\lambda_{n+1},$$

welche sich ableitet aus den folgenden:

$$2D = (n - x)\lambda_n = (n + 1 - x)\lambda_{n+1}$$
$$2D' = (n - x)\lambda'_n.$$

Dabei ist x die Phasenänderung bei Reflexion an Silber in Bruchtheilen einer Wellenlänge. Dieselbe ist für verschiedene Farben nur wenig verschieden (vergl. Wernicke[1]) und Tab. 12 b). Für zwei aufeinander folgende Streifen ist sie als gleich angenommen.

Tabelle 6.

Dickenbestimmung nach der neuen Methode.

n	λ	λ'	$a = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}}$	$d = a\frac{\lambda_{n+1}}{2}$
n	654,9	626,2	0,593	180
$n+1$	606,5	575,9	0,725	204
$n+2$	564,2	537,0	0,691	182
$n+3$	524,8	499.9	0,750	184
$n+4$	491.6	468,2	0,803	186
$n+5$	462,4	—	—	—
			Mittel:	$d = 187$

1) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 221. 1876.

Tabelle 7.

Dickenbestimmung nach Wernicke.

a.			b.		
n	λ_{AgJ}	$d_{AgJ} = n\frac{\lambda_{AgJ}}{2}$	n	λ_{AgJ}	$d_{AgJ} = n\frac{\lambda_{AgJ}}{2}$
5	301	753	5	303	758
6	256	768	6	258	774
7	221	774	7	220	770
	Mittel: $d_{AgJ} = 765$				767

Mittel aus beiden Bestimmungen: 766.

Hieraus ergibt sich die Dicke des Silbers:

$$d = 189.$$

Die Mittel der von den beiden Methoden für d gelieferten Werthe weichen somit um etwa 1 Proc. von einander ab, während die Einzelwerthe der neuen Methode grössere Differenzen aufweisen. Ich habe in dieser Richtung vorläufig keine weiteren Versuche angestellt, weil mir andere Fragen vorerst von grösserer Wichtigkeit schienen.

Zweiter Theil.

III. Entspricht die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion des Lichtes einer Verzögerung oder einer Beschleunigung?

§ 7. Beantwortung der Frage für Silber.

Quincke[1]) suchte diese Frage zuerst zu entscheiden, und zwar für Silber. Er benutzte dazu doppelt keilförmige Silberschichten, die er mit einem Jamin'schen Interferenzapparat untersuchte. Die von ihm beobachtete Erscheinung konnte indess keine Rechenschaft darüber geben. Quincke berichtet:

„Die Verschiebung der Interferenzstreifen an der dicksten gegen die an der dünnsten Stelle der Silberlamelle betrug stets weniger als eine Streifenbreite. Die Interferenzstreifen der dünnsten und dicksten Stelle hingen, was ich nicht erwartet hatte, bei fast allen Versuchen für die verschiedensten Einfallswinkel durch zwei dunkle Bogen zusammen. Gewöhnlich erscheint der längere matter, als der andere kürzere, aber er

1) Quincke, Pogg. Ann. **142.** p. 199. 1871.

war meist vorhanden. Man kann daher durch den Versuch nicht entscheiden, ob die Verschiebung um y Fransenbreiten nach der einen, oder um $(1-y)$ Fransenbreiten nach der anderen Seite erfolgt ist. Der Versuch lässt, wie die Rechnung, in dieser Beziehung eine Unbestimmtheit."

Die Arbeit von Wernicke, in der er seine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Phasenänderung der Reflexion mittheilt, enthält über diesen Punkt die folgende Notiz[1]):

„Um die Richtungen der Verschiebungen zu bestimmen, habe ich nach einander Glasblättchen angewandt, welche mit dünnen Silberschichten von verschiedener Dicke belegt waren. Lässt man das Silber von der Dicke Null an bis zur Undurchsichtigkeit wachsen, so rücken sämmtliche von der Metallreflexion herrührende Streifen nach dem violetten Ende des Spectrums hin. Würde statt des Silbers ein transparentes Medium von grösserem Brechungsvermögen als dem des Glases die Lamelle begrenzen, so würde die Verschiebung dieselbe Richtung haben, schliesslich aber, bei hinreichender Dicke der Schicht, nicht eine viertel, sondern etwa eine halbe Streifenbreite betragen."

Trotzdem zieht Wernicke den Schluss: „Die Absorption des Lichtes im Silber bewirkt eine Phasenverzögerung von nahezu 90^0 für alle Farben des sichtbaren Spectrums, wenn das Licht von Silber im Glase unter dem Einfallswinkel 0^0 reflectirt wird."

Bei einem vorläufigen Versuche war ich erstaunt darüber, die Richtungen der Verschiebungen der Interferenzstreifen im entgegengesetzten Sinne wie Wernicke zu finden. Ich bemühte mich daher, den Versuch in unzweideutiger Weise anzustellen. Die Methode zur Bestimmung der Phasenänderung war die gleiche wie bei Wernicke. Nur in der Herstellung der dünnen Blättchen wurden günstigere Bedingungen gesucht. Diese ermöglichten, dass ich an einer konusförmigen Silberschicht auf demselben Blättchen nebeneinander Schichten verschiedener Dicke untersuchen konnte und nicht wie Wernicke gezwungen war, dies nacheinander auf verschie-

1) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 220. 1876.

denen Blättchen zu thun. Bei der Herstellung solcher Präparate kommt es vor allem auf zwei Punkte an.

Erstens muss man sicher sein, dass die zu untersuchenden Silberblättchen wirklich keil- oder konusförmig und nicht von periodisch veränderlicher Dicke sind. Das letztere kann leicht bei chemisch auf einer Glasplatte niedergeschlagenem Silber eintreten, die in einer Versilberungsflüssigkeit auf einer Cylinder- oder Kugellinse geruht hatte. Deshalb benutzte ich durch Zerstäuben einer Silberelectrode hergestellte Spiegel von der Form eines Konus (Fig. 10), dessen Basis einen Radius von 30—40 mm hatte. Diese Spiegel wurden auf ihren regelmässigen Abfall nicht nur durch den Grad der Durchsichtigkeit, sondern auch durch Dickenbestimmung geprüft.

In zweiter Linie muss das Blättchen, auf dem das Silber niedergeschlagen ist, an der Grenze der Silberbelegung, zu deren beiden Seiten also beim Versuche die Reflexion theils an Silber, theils an Luft stattfindet, genau planparallel sein. Die Planparallelität soll auf einer Strecke von 30—40 mm bestehen; und dabei darf das Blättchen, damit man keine zu kleinen Abstände der Interferenzstreifen im Spectrum erhält, höchstens eine Dicke von 0,01 mm besitzen. Wernicke, dem es nur auf eine Planparallelität von etwa $^1/_{10}$ qmm ankam, konnte bequem mit Glasblättchen arbeiten. Ebene Glasblättchen aber von einer Länge von 30 mm, die den soeben aufgestellten Forderungen genügen, dürften wohl kaum herzustellen sein. Mir ist es jedenfalls nicht gelungen. Auch Collodiumhäutchen versagen hier ihren Dienst. Ich benutzte daher Glimmerplatten, von denen mir vorzügliche Exemplare zur Verfügung standen. Von diesen benutzte ich Spaltungsstücke von 0,003 bis 0,01 mm Dicke, welche sich bei spectraler Untersuchung auf eine Fläche bis zu 30—40 mm im Quadrat als überall gleich dick erwiesen; denn die im reflectirten Licht an ihnen erhaltenen Interferenzstreifen liefen überall dem Spalte parallel und waren frei von jedem Knick.

Solche Blättchen wurden für die Bestäubung mit Silber verwendet, nachdem sie vorher zur Hälfte mit einem anderen Glimmerblättchen von geradliniger Begrenzung bedeckt worden waren, um eine scharfe Grenze Glimmer-Silber zu erzielen.

Nach der Bestäubung wurden die Präparate, die Silberseite nach unten, sorgfältig auf ein Stück schwarzes Papier aufgelegt, das auf einer Glasplatte glatt aufgezogen war, und dann mit ein wenig Canadabalsam an den Ecken auf die Unterlage befestigt. An der Spiegelung war leicht zu erkennen, ob das Blättchen glatt auflag. Das Ganze wurde dann parallel zur Spaltebene, die Grenzlinie des Silberbeschlages senkrecht zur Richtung des Spaltes vor das Spectrometer gebracht. Das Stativ, von dem die Platte gehalten wurde, gestattete eine Drehung derselben um eine horizontale und verticale Axe und eine auf Zehntelmillimeter genau messbare Verschiebung derselben in horizontaler Richtung parallel der Spaltebene. Zunächst wurde das Blättchen so orientirt, dass es die auffallenden Strahlen senkrecht zurückwarf. Befand sich vor dem Spalt gerade eine dickere Silberschicht, so sah man jetzt scharf und deutlich die von Wernicke beschriebene Erscheinung (p. 641).

Der Einfachheit halber werde ich im Folgenden die Interferenzen, welche der Reflexion an Luft bezüglich an Silber entsprechen, mit Luft- und Silberinterferenzen bezeichnen. Wurde nun das Blättchen so verschoben, dass anfangs verschwindende und allmählich erst dicker werdende Silberschichten vor die eine Hälfte des Spaltes zu stehen kamen, so war anfangs keine Verschiebung der Interferenzstreifen in beiden Feldern zu bemerken. Allmählich verschoben sich aber die Silberinterferenzen gegen die Luftinterferenzen, und zwar nach dem rothen Ende des Spectrums und nicht nach dem violetten. Die Streifen verschoben sich continuirlich, und indem sie stets deutlich blieben, bis sie eine Verschiebung von etwa dreiviertel Streifenbreiten erreicht hatten. Ging man zu noch dickeren Silberschichten über, so konnte man eine Veränderung der Interferenzen nicht mehr wahrnehmen. Dieser Versuch wurde an einer grossen Zahl von Silberspiegeln auf Glimmer wiederholt, stets mit dem gleichen Resultate. Im Folgenden (§ 13) werden noch Messungen mitgetheilt werden, mit Hülfe deren des genaueren die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des Silbers festgestellt wurde.

Es war nun manchmal vorgekommen, dass das während der Bestäubung aufliegende Glimmerblättchen einen kleinen Zwischenraum zwischen sich und dem unteren Blättchen gelassen hatte. Es bildete sich dann auf diesem eine keilförmige Silberschicht als Uebergang der beiden Felder. Bei der Untersuchung solcher Stellen sah man im Spectrum einen Zusammenhang der Interferenzstreifen. Die Luftinterferenzen hingen dann stets nach dem Rothen zu mit den Silberinterferenzen zusammen. An dickeren Stellen ging der Verbindungsbogen über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinweg (s. Fig. 13).

§ 8. Beseitigung etwaiger Bedenken und weitere Versuche.

a) Die Doppelbrechung der Silberspiegel. Bei diesen Versuchen könnten zwei Punkte Bedenken erregen. Zuerst fragt es sich, welchen Einfluss die schon oben erwähnte Doppelbrechung hat, die den durch Zerstäuben der Kathode hergestellten Spiegeln eigenthümlich ist. Hr. Dessau[1]) hat den Gangunterschied der beiden radial und tangential polarisirten Komponenten untersucht und hat nachgewiesen, dass es sich hier nur um sehr kleine Unterschiede handelt, die mit dem Babinet'schen Compensator nicht nachgewiesen werden konnten. Um unmittelbar zu sehen, ob dieselben bei den vorliegenden Versuchen eine Rolle spielen, bestimmte ich die absolute Phasenänderung für beide Richtungen, indem ich eine Stelle eines Silberspiegels auf Glimmer aufsuchte, wo die Richtung eines Radius desselben mit einer Schwingungsrichtung im Glimmer zusammenfiel, in dieser Richtung einen Silberstreifen wegwischte und nach einander polarisirtes Licht anwandte, dessen Polarisationsebene mit einer der beiden Schwingungsrichtungen im Glimmer parallel war. Soweit die Genauigkeit der Methode reicht, konnte kein Unterschied der Phasenänderungen in beiden Fällen nachgewiesen werden. Die Genauigkeit der Einstellungen hängt von der Beleuchtung und Schärfe der Interferenzstreifen ab. Im günstigsten Falle waren die am meisten von einander abweichenden Einstellungen auf einen Streifen um etwa 0,03,

1) Dessau, l. c. p. 372.

im ungünstigsten etwa um 0,09 Streifenbreiten von einander verschieden. Im vorliegenden Falle erhielt ich bei zwei Bestimmungen als Mittel aus jeweils einigen Einstellungen folgende Werthe der Phasenänderungen für die radiale (a_r) und tangentiale (a_t) Komponente:

1) $a_r = 0{,}69$; $a_t = 0{,}66$
2) $a_r = 0{,}65$; $a_t = 0{,}69$.

Wie man sieht, weichen die Werthe in beiden Fällen in verschiedenem Sinne von einander ab.

b) Die Doppelbrechung im Glimmer. Zweitens fragt es sich, ob die Doppelbrechung im Glimmer die an der hinteren Fläche stattfindende Phasenänderung merklich modificiren kann. Dies zu entscheiden, wurde die Phasenänderung bestimmt bei auffallendem Licht, das unter wechselnden Azimuten polarisirt war, indem vor der seitlichen Oeffnung des Spaltrohres ein Nikol gedreht wurde. Während die absolute Lage der Interferenzstreifen sich ein wenig verschob (in den beobachteten Fällen etwa 0,1 Streifenbreiten), konnte in der gegenseitigen Lage und mithin in der Phasenänderung kein Unterschied festgestellt werden.

Zur näheren Klarlegung dieser Frage soll auch noch der theoretische Beweis geliefert werden, dass die Doppelbrechung des Glimmers hier nicht von Belang ist. Zur Vereinfachung der Rechnung wird die Dispersion im Glimmer vernachlässigt. Dies geschieht schon in der Formel für die die Phasenänderung bestimmende Verschiebung: $a = (\lambda'_{n+1} - \lambda_{n+1}) : (\lambda_n - \lambda_{n+1})$, worin für die λ die Wellenlängen im Glimmer zu setzen wären, während bei der Ausrechnung stets diejenigen in Luft (λ_o) benutzt wurden, d. h. es wurde gesetzt: $\lambda_o : \lambda =$ einem constanten Brechungsexponenten. Dies ist für nicht zu grosse Abstände der Interferenzstreifen gestattet. Der dadurch entstandene Fehler lässt sich beurtheilen nach demjenigen, den man begeht, wenn man die relative Dispersion im Glasprisma des Spectrometers gegen die eines Normalspectrums vernachlässigt, indem man setzt: $\alpha : \lambda =$ constant, worin α die Ablenkung des der Wellenlänge λ entsprechenden Strahles bedeutet. Dieser Fehler wurde im Maximum etwas kleiner als 3 Proc. der Grösse a gefunden

und fällt mithin innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Die Schwingungsrichtungen im Glimmer seien durch die Indices 1 und 2 bezeichnet. Ferner seien n_1 und n_2 die zugehörigen Brechungsexponenten; α der Winkel, welchen die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes mit (1) bildet; λ die Wellenlänge in Luft und endlich $A \sin(x) = A \sin(t/\tau - z/\lambda) 2\pi$ die Verrückung der Aethertheilchen für den einfallenden Lichtstrahl. Hierin bedeute z die Coordinate senkrecht zum Blättchen mit dem Nullpunkt in der oberen Fläche desselben.

Der ankommende Lichtstrahl zerlegt sich in zwei Theilwellen, entsprechend den beiden Schwingungsrichtungen. Jede Theilwelle liefert für das reflectirte Licht wieder je zwei Wellen, die von der unteren und oberen Fläche des Glimmerblättchens herrühren. Es sei für die Theilwelle i, wofür nacheinander die Indices 1 und 2 zu setzen sind, und für $z = 0$: $a_i' \sin(x + \varphi')$ die Aetherverrückung für den an der oberen Fläche, $a_i'' \sin(x + \varphi'')$ für den an der unteren Fläche und $a_i \sin(x + \varphi)$ für den im ganzen reflectirten Strahl; dann ist:

$$a_i \sin(x + \varphi) = a_i' \sin(x + \varphi') + a_i'' \sin(x + \varphi'').$$

Hieraus folgt: $a_i^2 = a_i'^2 + a_i''^2 + 2 a_i' a_i'' \cos(\varphi' - \varphi'')$.

Darin ist:

$$\varphi' = \pi, \qquad \varphi'' = -\left(\frac{2 d n_i}{\lambda} + \Delta\right) 2\pi,$$

wenn d die Dicke des Glimmerblättchens und Δ die an der hinteren Fläche desselben stattfindende Phasenänderung bedeutet. Da das Azimuth der ersten und zweiten Theilwelle für den einfallenden Strahl bezüglich $\cos\alpha$ und $\sin\alpha$ ist, so kann man setzen:

$$2 a_1' a_1'' = \alpha_1 \cos^2\alpha, \qquad 2 a_2' a_2'' = \alpha_2 \sin^2\alpha,$$

worin α_1 und α_2 die Reflexionsconstanten für die beiden Schwingungsrichtungen enthalten und einander nahezu gleich sind. Die Intensität des gesammten reflectirten Lichtes ist $a^2 = a_1^2 + a_2^2$. Die den Interferenzstreifen zugehörigen Wellenlängen werden dann aus der folgenden Gleichung gefunden:

$$\frac{d(a^2)}{d\lambda} = 0.$$

Vernachlässigt man, wie oben gesagt, die Dispersion, so ergibt sich hieraus die Bedingung:

$$(1)\qquad \begin{cases} \alpha_1 n_1 \cos^2\alpha \sin\left(\frac{2dn_1}{\lambda} + \Delta\right) 2\pi \\ + \alpha_2 n_2 \sin^2\alpha \sin\left(\frac{2dn_2}{\lambda} + \Delta\right) 2\pi = 0. \end{cases}$$

Wenn man die beiden Sinus je nach zwei Winkeln entwickelt, indem man setzt:

$$2dn_1 + \Delta\lambda = [d(n_1 + n_2) + \Delta\lambda] + [d(n_1 - n_2)]$$

und: $2dn_2 + \Delta\lambda = [d(n_1 + n_2) + \Delta\lambda] + [d(n_1 - n_2)]$

lässt sich (1) auf die Form bringen:

$$(2)\quad A_1 \sin\left(d(n_1+n_2)+\Delta\lambda\right)\frac{2\pi}{\lambda} + A_2 \cos\left(d(n_1+n_2)+\Delta\lambda\right)\frac{2\pi}{\lambda} = 0.$$

Setzt man nun noch:

$$A_1 = A\cos\delta\, 2\pi, \qquad A_2 = A\sin\delta\, 2\pi,$$

so geht die Gl. (2) über in:

$$(3)\qquad A\sin\left(\frac{d(n_1+n_2)}{\lambda} + \Delta + \delta\right) 2\pi = 0.$$

δ wird bestimmt durch die Gleichung:

$$(4)\qquad \operatorname{tg}\delta \,.\, 2\pi = \left[\operatorname{tg}\frac{d(n_1-n_2)\,2\pi}{\lambda}\right] \frac{\alpha_1 n_1 \cos^2\alpha - \alpha_2 n_2 \sin^2\alpha}{\alpha_1 n_1 \cos^2\alpha + \alpha_2 n_2 \sin^2\alpha}.$$

Zur Vereinfachung der Formeln werde noch eingeführt der mittlere Brechungsexponent für Glimmer:

$$n = \frac{n_1 + n_2}{2},$$

und die der Einheit nahezu gleiche Grösse:

$$k = \frac{\alpha_1 n_1}{\alpha_2 n_2}.$$

(3) geht dann über in:

$$(3_a)\qquad A\sin\left(\frac{2dn}{\lambda} + \Delta + \delta\right) 2\pi = 0$$

und (4) in:

$$(4_a)\qquad \operatorname{tg}\delta \,.\, 2\pi = \frac{k - \operatorname{tg}^2\alpha}{k + \operatorname{tg}^2\alpha} \operatorname{tg}\frac{d(n_1-n_2)\,2\pi}{\lambda}.$$

Aus (3_a) ergibt sich für die den Interferenzstreifen entsprechenden Wellenlängen die Bedingung:

$$\frac{2dn}{\lambda} + \Delta + \delta = m.$$

worin m eine ganze Zahl bedeutet. Zur Bestimmung von Δ dienen wieder, drei Interferenzstreifen entsprechend, die drei Gleichungen:

$$\frac{2dn}{\lambda_m} + \delta_m = m. \qquad \frac{2dn}{\lambda_{m+1}} + \delta_{m+1} = m + 1,$$

$$\frac{2dn}{\lambda'_{m+1}} + \Delta + \delta'_{m+1} = m + 1.$$

Die δ berechnen sich aus der Gl. (4_a). Ist in dieser der erste Factor auf der rechten Seite $= 0$ oder 1, so ist $\delta = 0$ oder mit λ umgekehrt proportional. In beiden Fällen erhält man $\Delta = (\lambda_m / \lambda'_{m+1}) \cdot ((\lambda'_{m+1} - \lambda_m) / (\lambda_m - \lambda_{m+1}))$, d. h. den gleichen Werth, wie wenn der Glimmer nicht doppelbrechend wäre. Im allgemeinen haben aber die δ verschiedene Werthe, die nicht mit λ umgekehrt proportional sind. Es kommt indess nur auf die Unterschiede der δ an, da man einen der Werthe mit m zu einer neuen Grösse m' verschmelzen kann, was an der Formel für Δ nichts ändert. Bei meinen Versuchen war δ stets kleiner als 1. Für einen besonders ungünstigen Fall, nämlich dass der erste Factor auf der rechten Seite von (4_a) den Werth $^1/_2$ erhält, und dass $\delta . 2\pi$ in der Nähe von $3\pi/4$ liegt, habe ich $(\delta_{m+1} - \delta_m)$ durch Rechnung $= 0{,}01$ gefunden; dies würde in der Bestimmung der Lage eines Interferenzstreifens einem Versehen um 0,01 Streifenbreiten entsprechen, das innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Die Doppelbrechung im Glimmer ist demnach bei Anwendung von polarisirtem Lichte mit beliebigem Azimuth und somit auch bei Anwendung von natürlichem Licht ohne merklichen Einfluss auf die Bestimmung der Phasenänderung Δ.

c. Weitere Versuche. — Der auffällige Gegensatz zwischen den Beobachtungen von Wernicke und den meinen bewog mich, noch weitere Versuche unter abgeänderten Bedingungen anzustellen. Zunächst wurden die Glimmerblättchen durch Glasblättchen ersetzt. Es wurde auch auf solchen Silber durch Zerstäuben niedergeschlagen. An den Stellen, wo das zur Herstellung der Grenze Silber-Luft dienende Blättchen nicht glatt aufgelegen hatte, und sich daher eine keilförmige Silberschicht gebildet hatte (vgl. p. 651), sah man, wie bei den

Versuchen mit Glimmer die Luftinterferenzen über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinweg nach Roth zu mit den Silberinterferenzen zusammenhängen (Fig. 13).

Um auch für chemisch niedergeschlagenes Silber den Gang der Phasenänderung zu prüfen, stellte ich einen Keil auf die folgende Weise her. Ein Glasblättchen wurde schräg in eine Versilberungsflüssigkeit eingetaucht (s. Fig. 14). Von den zwei sich bildenden Menisken benetzte der untere das Blättchen auf eine grössere Strecke hin als der obere. Der Silberkeil, der an der Stelle des Meniskus auf der unteren Seite entstand, wurde zur Untersuchung benutzt. Die auf solche Weise hergestellten Keile zeigen zwar in der Regel auch, wie die durch Anwendung von Cylinderlinsen gewonnenen periodische Schwankungen der Dicke. Indess konnte bei den untersuchten Spiegeln durch Ueberführung in Jodsilber nachgewiesen werden, dass der Keil an seiner dünnsten Stelle, auf die es hier allein ankommt, mit der Dicke 0 ansetzt und dann allmählich an Dicke zunimmt. Auch hier erhielt ich dieselbe Erscheinung wie früher (Fig. 13). Die Luftinterferenzen waren mit den Silberinterferenzen nach Roth zu durch einen Bogen verbunden, der über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinwegging. Fragt man nach der Ursache der Abweichung des Resultates von Wernicke von dem meinen, so liegt die folgende Vermuthung nahe: Wernicke gibt an, dass wenn anstatt des Silbers ein transparentes Medium von grösserem Brechungsvermögen als dem des Glases die Lamelle begrenzte, die Verschiebung der Interferenzstreifen dieselbe Richtung haben würde wie bei Silber. Es wird später gezeigt werden (§ 10), dass auch bei Schichten transparenter Medien die Verschiebung der ihnen entsprechenden Interferenzstreifen bei zunehmender Dicke der Schicht nach dem rothen Ende des Spectrums zu erfolgt. Hat also Wernicke die untersuchten Silberblättchen in Jodsilber verwandelt und die Richtung der Verschiebungen im selben Sinne wie zuvor gefunden, so stehen seine Beobachtungen mit den meinen im Einklang. Wernicke hat sich dann nur in der Dicke seiner Blättchen geirrt.

Es dürfte somit kein Zweifel mehr darüber vorhanden sein, dass die Verschiebung der Silberinterferenzen nach Roth und

nicht nach Violett erfolgt. Was bedeutet nun dieses Verhalten? — Wenn man die Dicke der Silberschicht von Null bis zur Undurchsichtigkeit wachsen lässt, so ändert sich die Phase des am Silber reflectirten Lichtes ebenso, als ob das Glimmerblättchen an Stelle der Silberbelegung fortwährend an Dicke zugenommen hätte, d. h. als ob das Licht fortwährend einen grösseren Weg zurückgelegt haben würde. Nennt man nun eine Aenderung der Phase bei Reflexion eines Lichtstrahles an der Grenze zweier Medien eine Verzögerung oder Beschleunigung, je nachdem der Strahl sich so verhält, als hätte er einen grösseren oder kleineren Weg zurückgelegt, als den von einem Strahl durchmessenen, welcher an der geometrischen Grenze der beiden Medien reflectirt wird, so folgt: Die Reflexion an Silber bedingt gegenüber derjenigen an Luft und folglich auch absolut genommen[1]) eine Phasenverzögerung von etwa dreiviertel Wellenlängen und nicht eine Beschleunigung von einer viertel Wellenlänge. Würde der Brechungsexponent des Silbers grösser, als derjenige des Glases sein, so könnte man auch sagen: die Absorption bewirkt bei Silber eine Phasenverzögerung des reflectirten Lichtes von einer viertel Wellenlänge — nämlich gegenüber der Phasenänderung bei Reflexion im optisch dünneren am dichteren Medium. In diesem Sinne ist das zweite oben angeführte Citat von Wernicke zu verstehen: „Die Absorption bewirkt im Silber eine Phasenverzögerung von nahezu 90°.“ Damit steht aber das erste Citat im Widerspruch, wonach bei zunehmender Dicke des Silbers sich die Interferenzstreifen für Silber nach dem violetten Ende des Spectrums verschieben. Wäre das der Fall, so müsste man schliessen: die Phasenänderung ist eine Beschleunigung. Die mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass bei zunehmender Dicke des Silbers die Verschiebung der Interferenzstreifen für Silber nach dem rothen Ende des Spectrums erfolgt. Man darf also

1) Dass bei Reflexion im optisch dichteren am optisch dünneren Medium keine Phasenänderung eintritt, folgt aus dem Fresnel'schen (Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 345. 1845) und dem Lloyd'schen (Pogg. Ann. 45. p. 95. 1838) Spiegelversuche und aus dem Dunkelbleiben des Centrums der Newton'schen Ringe.

jetzt mit Recht schliessen: Die Phasenänderung bei Reflexion an Silber ist eine Verzögerung.

§ 9. Das Verhalten durchsichtiger Körper.

Da es zunächst von hohem Interesse war, die nunmehr für Silber entschiedene Frage für durchsichtige Körper zu untersuchen, bei denen die Phasenänderung eine halbe Wellenlänge beträgt, wurden einige der benutzten Silberblättchen in Jodsilber verwandelt. Auch hier sah man jetzt, wenn man von dünneren zu dickeren Schichten überging, die Jodsilberinterferenzen sich gegen die Luftinterferenzen nach Roth zu verschieben; aber die Verschiebung hielt nicht inne bei einer halben Streifenbreite, sondern ging weiter, sodass die Jodsilberstreifen die anderen sogar mehrfach überholten. Da der Verschiebung bei den anfangs untersuchten Blättchen keine Grenze gesetzt war, so stellte ich dickere conusförmige Jodsilberschichten her. Hier bot sich nun folgende Erscheinung dar. Zuerst überholten die Jodsilberinterferenzen die Luftinterferenzen mehrfach wie zuvor; dann fingen sie aber an zeitweise undeutlich zu werden und verschwanden; etwa ein viertel Streifenbreite gegen die Luftinterferenzen nach Roth zu verschoben, tauchten sie wieder auf, gingen etwa bis zu dreiviertel Streifenbreiten und verschwanden wieder; wenn sie wieder auftauchen, sind sie aber bereits weiter gegen Roth zu verschoben als vorher und verschwinden früher; schliesslich sind sie überhaupt nur noch nahezu in der Mitte zwischen zwei Luftinterferenzstreifen zu sehen und bleiben zuletzt in dieser selbst stehen, ohne wieder undeutlich zu werden. Im blauen Theile des Spectrums wurde die definitive Stellung, die also eine halbe Streifenbreite gegen diejenige der Luftinterferenzen verschoben ist, bei einer geringeren Dicke des Jodsilbers erreicht, als im rothen. Es wird gezeigt werden, dass dies von der grösseren Undurchsichtigkeit des Jodsilbers für blaue Strahlen herrührt.

Aehnlich verhalten sich Kupferoxydspiegel, welche durch Zerstäuben einer Kupferelectrode in Sauerstoff erhalten wurden.

Was hat diese Erscheinung zu bedeuten? Soll man annehmen, dass die Phasenänderung bei durchsichtigen Körpern einer Verzögerung von einer grösseren ungeraden Anzahl von

halben Wellenlängen entspricht? Diese Annahme erwies sich bald als unhaltbar. Bei dünneren Jodsilberschichten betrug nämlich die Verschiebung der Streifen gerade an den Stellen eine Anzahl von ganzen Streifenbreiten, wo gleichzeitig die Interferenzminima auftraten, die der Jodsilberschicht allein entsprachen, d. h. die Erscheinung war so, als ob das an der vorderen Glimmerfläche reflectirte Strahlenbündel nicht mit dem an der hinteren Glimmerfläche, sondern mit dem an der hinteren Fläche der Jodsilberbelegung reflectirten zur Interferenz gelangte. Um einen besseren Einblick in diese Vorgänge zu erhalten, habe ich zunächst einen anderen Weg eingeschlagen.

IV. Die Interferenz dreier Strahlenbündel, welche an zwei aneinander grenzenden durchsichtigen Lamellen senkrecht reflectirt sind.

§ 10. Beschreibung der Erscheinung und Theorie derselben.

Es wurde auf einem dünnen Glimmerblättchen eine conusförmige Jodsilberschicht hergestellt, welche in der Mitte ziemlich stark, nach aussen zu an Dicke rasch abnahm. Ein Theil des Interferenzbildes, das man sah, wenn man dieses Blättchen vor den Spalt des Spectrometers brachte, die Jodsilberseite vom Spalte abgewandt, ist in Fig. 15 schematisch dargestellt. Die schärferen und engeren Interferenzstreifen sind die durch das Jodsilberblättchen veränderten Interferenzen für Glimmer; die verwascheneren, breiteren rühren von der Jodsilberschicht allein her. Die schwach gezeichneten Linien bezeichnen die Lage der Interferenzstreifen, welche auftreten würden, wenn die Jodsilberschicht nicht vorhanden wäre. Dieses Bild zeigt die Erscheinungen nebeneinander, die vorher nacheinander gesehen wurden und im vorigen Paragraphen beschrieben sind. Im Rothen ziehen die Glimmer-Jodsilberinterferenzen in der Figur ununterbrochen von rechts unten nach links oben; das entspricht einer Verschiebung der Interferenzstreifen um mehrere Streifenbreiten gegen die Glimmer-Luftinterferenzen. Die Glimmer-Jodsilberinterferenzen sind an den Stellen geknickt, wo sie von den Jodsilberinterferenzen durchsetzt werden; an diesen

Stellen also geht die Phasenänderung am raschesten vor sich. Im Grünen sind an den nämlichen Stellen die Glimmer-Jodsilberinterferenzen unterbrochen, d. h. hier werden die Interferenzen bisweilen undeutlich, treten, gegen die Interferenzen Glimmer-Luft ein wenig nach Roth zu verschoben, wieder auf und gehen dann noch weiter nach Roth zu, um wieder zu verschwinden. Mehr nach Blau zu werden die Interferenzen immer steiler, bis sie im Violett ganz aufrecht stehen in der Mitte der Streifen Glimmer-Luft. Im wesentlichen die gleiche Erscheinung beobachtete ich bei anderen auf Glimmer niedergeschlagenen Jodsilber- und Kupferoxydspiegeln.

Diese verwickelte Erscheinung schien mir anfangs mit der Theorie im Widerspruch zu sein. Denn findet die Reflexion des Lichtes genau an der Grenze zweier Medien statt, so ist die Erscheinung anzusehen, als erzeugt durch eine Interferenz der drei Strahlenbündel, die von den drei Grenzen der beiden dünnen Blättchen reflectirt werden. Paart man diese Bündel zu je zweien, so sollte man drei Interferenzsysteme erwarten, die sich einfach durchkreuzen, während man in Wirklichkeit nur zwei sieht, die sich gegenseitig mit Knickungen durchsetzen. Hr. Prof. Kundt hat mich indess darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Schluss nicht gerechtfertigt ist, weil die drei construirten Paare von Strahlenbündeln nicht voneinander unabhängig sind. In der That lässt sich die Erscheinung von der Theorie vollständig wiedergeben. Dieselbe verläuft, wie die folgende Rechnung zeigen wird, gerade so, als ob jede Reflexion an der geometrischen Grenze zweier aneinander stossender Medien stattfände mit einer Phasenänderung des Strahles von Null, bezüglich einer halben Wellenlänge, je nachdem das zweite Medium optisch dünner oder dichter ist, als das erste.

Die Verrückung der Aethertheilchen sei für den auffallenden Strahl $A \sin(t/\tau - z/\lambda_0)$, worin z die Coordinate senkrecht zur Richtung des Blättchens und mit dem Anfangspunkte in der Ebene desselben und λ_0 die Wellenlänge in Luft bedeuten möge. Es seien im Folgenden Y, y Aetherverrückungen; A, a Amplituden. Die Indices 1, 2, 3 mögen sich bei diesen Grössen auf die drei Grenzen der beiden Blättchen beziehen (s. Fig. 16).

Bei den Grössen d und λ indes sollen sich die Indices 1 und 2 auf Glimmer, bezüglich Jodsilber beziehen.

Der im ganzen von den Blättchen reflectirte Strahl kann zunächst als zusammengesetzt betrachtet werden aus zwei Strahlen, von denen der eine an der Fläche 1 reflectirt ist und der zweite selbst wieder aus zwei Einzelreflexionen 2 und 3 besteht. Für $z = 0$ und den ersten dieser Strahlen ist:

$$Y_1 = A_1 \sin\left(\frac{t}{\tau} - \tfrac{1}{2}\right) 2\pi,$$

für den zweiten:

$$Y_2 = A_2 \sin\left(\frac{t}{\tau} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \frac{\delta}{2\pi}\right) 2\pi.$$

Die Intensität des im ganzen reflectirten Strahles ist dann:

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 - 2A_1 A_2 \cos\left(\frac{2d_1}{\lambda_1} + \frac{\delta}{2\pi}\right) 2\pi.$$

A^2 wird ein Minimum, wenn $(2d_1/\lambda_1) + (\delta/2\pi) = n$, d. h. gleich einer ganzen Zahl wird. Die λ_1, welche dieser Gleichung genügen, entsprechen den Glimmerinterferenzen. Fände die Reflexion an der hinteren Glimmerfläche, anstatt an Jodsilber, an Luft statt, so wäre $\delta = 0$. δ ist also die durch das Jodsilber bedingte Phasenänderung und numerisch gleich der dadurch verursachten Verschiebung der Interferenzstreifen. δ ergibt sich aus der Gleichung $Y_2 = y_2 + y_3$, worin y_2 und y_3 den Einzelreflexionen 2 und 3 entsprechen, es ist:

$$y_2 = a_2 \sin\left(\frac{t}{\tau} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \tfrac{1}{2}\right) 2\pi,$$

$$y_3 = a_3 \sin\left(\frac{t}{\tau} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \frac{2d_2}{\lambda_2}\right) 2\pi.$$

Hieraus findet man:

(1) $$\operatorname{tg}\delta = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi - k},$$ worin:

(2) $$\varphi = \frac{4\pi d_2}{\lambda_2}; \qquad k = \frac{a_2}{a_3}.$$

Ausser der Lage kommt noch die Deutlichkeit der Interferenzstreifen in Frage; diese wird bestimmt durch das Verhältniss $(A_2 : A_1)$ der zur Interferenz gelangenden Strahlen. A_1 ist eine Constante; nur A_2 ändert sich mit der Dicke des Jodsilberblättchens, und zwar ist:

(3) $$A_2^2 = a_2^2 + a_3^2 - 2a_2 a_3 \cos\varphi.$$

Die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des Jodsilberblättchens wird wesentlich bestimmt durch den Parameter k. Derselbe ist für geringe Dicken klein, weil der Unterschied der Brechungsexponenten von Luft und Jodsilber grösser ist als der von Glimmer und Jodsilber, und die Absorption in dem letzteren noch verschwindend. Bei wachsender Dicke wird aber die Absorption im Jodsilber beträchtlich; es nimmt dann a_3 ab und k zu. So lange k klein ist, kann man mit einer geringen Correction setzen: $\delta = \varphi$. D. h. anfangs nimmt die Phasenänderung mit d_2 fast proportional zu. Die Interferenzen verschieben sich so, als ob die Dicke des Glimmerblättchens um eine im Verhältniss der Wellenlängen stehende Dicke des Jodsilberblättchens zunähme. Bei wachsender Dicke nimmt k zu, und die Abweichung von diesem Verhalten wird grösser. Fragt man, wann die Aenderung von δ mit d_2 am grössten ist, so lehren die Formeln (1) und (2), dass dies dann geschieht, wenn $2d_2 = m\lambda_2$ ist. Die diese Gleichung befriedigenden λ_2 machen aber gleichzeitig A_2^2 nach Formel (3) zu einem Minimum und entsprechen den für Jodsilber allein auftretenden Interferenzen. D. h. die Glimmerinterferenzen ändern ihre Lage bei gleichbleibender Dickenänderung des Jodsilberblättchens am raschesten an den Stellen, wo sie von den Jodsilberinterferenzen durchsetzt werden; eine Folgerung, welche mit der Beobachtung (s. Fig. 15) im Einklange steht.

Ist k nahezu $= 1$, so dass man setzen kann: $k = \cos\varepsilon$, worin ε einen kleinen Winkel vorstellt, so ergeben sich für φ und δ die folgenden zugehörigen Werthe:

φ	:	ε	π	$2\pi - \varepsilon$	2π
δ	:	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{3\pi}{2}$	2π

Während sich also φ um 2ε ändert in der Nähe von $\varphi = 0$, ändert sich δ um π. Gleichzeitig wird aber A_2 nahezu gleich Null. Daraus folgt, dass die Interferenzen für $\varphi = 2m\pi$ oder $2d_2 = m\lambda$ nicht mehr zu erkennen sein werden. Erst wenn φ und mit ihm δ wieder grösser geworden, nimmt auch A_2 wieder zu; d. h. dann tauchen die Interferenzen wieder

auf, verschieben sich nach dem Rothen (da δ mit φ und d_2 wächst), um nachher wieder zu verschwinden. Für $k = 1$ und $\varphi = 0$ macht δ einen Sprung, indem es sich plötzlich um π ändert. Ist k ein wenig grösser als 1, so dass man setzen kann: $k = (1/\cos\varepsilon)$, worin ε wieder einen kleinen Winkel vorstellt, so erhält man für φ und δ die folgenden zugehörigen Werthe:

φ :	ε	π	$2\pi - \varepsilon$	2π
δ :	$\frac{\pi}{2} + \varepsilon$	π	$\frac{3\pi}{2} - \varepsilon$	π.

In diesem Falle pendelt also bereits δ um den Werth π hin und her, wie die Interferenzen um die Mittellage zwischen zwei Interferenzstreifen Glimmer-Luft. Man sieht indess nur die Verschiebung nach Roth und nicht die in der umgekehrten Richtung, weil, für $\varphi = 2m\pi$, A_2 ein Minimum wird, die Interferenzen daher undeutlich werden. Wie man leicht aus Formel (1) erkennt, werden die Grenzen, innerhalb deren δ bei wachsendem k schwankt, immer engere, bis, für $k = \infty$, δ den constanten Werth π annimmt. D. h. bei grösserer Dicke des Jodsilberblättchens bleiben schliesslich die Interferenzstreifen Glimmer-Jodsilber in mitten je zweier Streifen Glimmer-Luft stehen, wie das auch beobachtet wurde. Die Theorie stimmt somit zunächst qualitativ vollständig mit dem Experiment überein. Im Folgenden werden auch Messungen mitgetheilt, welche diese Uebereinstimmung darthun.

Die am Anfang des vorigen Paragraphen aufgeworfene Frage kann jetzt beantwortet werden. Es hat sich herausgestellt, dass schon von den dünnsten Jodsilberschichten an die Erscheinung so verläuft, als ob bei der Reflexion in Glimmer an Jodsilber eine Phasenänderung von einer halben Wellenlänge eintritt. Dieselbe rührt somit weder von einer Verlängerung noch einer Verkürzung des vom Lichte zurückgelegten Weges her und kann demnach nur als die Folge einer Umkehr der Schwingungsrichtung in der reflectirenden Fläche aufgefasst werden.

§. 11. Verwerthung der beschriebenen Interferenzerscheinungen zu einer Methode der Dickenbestimmung, welche eine Silberschicht von der Dicke eines Milliontelmillimeters der Messung noch eben zugänglich macht.

Im vorigen Paragraphen wurde gezeigt, dass die Verschiebung der Interferenzstreifen bei Glimmerblättchen, wenn die zweite Reflexion an sehr dünnen Jodsilberschichten stattfindet, deren Dicke nahezu proportional ist. Diese Thatsache kann dazu benutzt werden, die Dicke von Silberblättchen zu bestimmen von einer Feinheit, bei der andere Methoden versagen. Denn die Verschiebung der Interferenzstreifen ist noch messbar bei keilförmigen Schichten, welche kaum mehr einen Unterschied der Färbung an verschiedenen Stellen aufweisen, deren Dicke somit durch die Färbung kaum mehr zu ermitteln sein dürfte. Um eine Vorstellung zu bekommen, wie weit diese neue Methode reicht, überlege man, dass eine Verschiebung der Interferenzen um eine Streifenbreite der Dicke eines Jodsilberblättchens von einer halben Wellenlänge in Jodsilber oder etwa ein viertel Wellenlänge in Luft entspricht, einer Dicke der ursprünglichen Silberschicht also von etwa $^1/_{16}$ Wellenlänge. Unter günstigen Verhältnissen wird man nun eine Verschiebung von $^1/_{30}$ Streifenbreite noch eben wahrnehmen können. Einer solchen Verschiebung entspricht eine Silberdicke von $1/16 \cdot 30 = 1/480$ Wellenlänge in Luft. Fand diese Verschiebung für eine Farbe statt, deren Wellenlänge $= 480\,\mu\mu$, so erhellt, dass eine Silberschicht von der Dicke eines Milliontelmillimeters noch eben der Messung zugänglich ist.

Mit Beibehaltung früherer Bezeichnungen ist:

$$2 d_1 n_1 = m \lambda_m = (m+1)\lambda_{m+1},$$

$$2 d_1 n_1 + \frac{\delta}{2\pi}\lambda'_{m+1} = (m+1)\lambda'_{m+1}; \qquad \text{also:}$$

$$\frac{\delta}{2\pi}\lambda'_{m+1} = \frac{\lambda'_{m+1} - \lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}\lambda_m. \tag{1}$$

Es ist aber (s. p. 661):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi - k}, \qquad \text{worin:} \tag{2}$$

$$\varphi = \frac{4\pi d_2 n_2}{\lambda'_{m+1}}; \qquad k = \frac{a_2}{a_3}. \tag{3}$$

Die Grösse δ berechnet sich nach Formel (1); mit Hülfe von k kann daraus φ und somit d_2 bestimmt werden. Ausser den Brechungsexponenten für Glimmer und Jodsilber ist zur Ermittelung von k noch der Absorptionscoëfficient des Lichtes erforderlich. Derselbe wurde für eine Jodsilberlamelle bestimmt. Wegen der stärkeren Absorption der blauen Strahlen wurden diese bei der Dickenbestimmung meist ausgeschlossen. Für rothe Strahlen und eine Jodsilberdicke von 100 $\mu\mu$ hat k etwa den Werth 0,4. Bis zu dieser Dicke beträgt die Differenz von φ und δ im Maximum $^1/_3\,\varphi$.

Die Bestimmung der Dicke d_2 des Jodsilberblättchens geschah nun in folgender Weise. Es wurde für bestimmte Farben und für verschiedene Werthe d_2 nach den obigen Formeln δ ausgerechnet und als Function von d_2 graphisch dargestellt. Aus den beobachteten δ konnte dann d_2 an den Curven unmittelbar abgelesen werden. Um einen Einblick in die Genauigkeit der Methode zu geben, sind in Tabelle 8 die an verschiedenen Stellen einer keilförmigen Jodsilberschicht ausgeführten Dickenbestimmung zusammengestellt. Uebereinanderstehende Zahlen geben für dieselbe Stelle Werthe, welche aus Verschiebungen der Interferenzen in Nähe der Linien C und E ermittelt sind.

Tabelle 8.

C	11,9	11,8	22,5	36,8	33,3	50,2	73,3	75,8
E	8,6	12,6	22,5	36,5	40,4	50,9	67,0	68,9

Die Abweichungen zweier zugehörigen Werthe bleiben mit Ausnahme derjenigen für die dünnste Stelle unter 20 Proc. Für eine Schicht von grösserer Dicke kann die Methode durch die von Wernicke controlirt werden. Ich erhielt nach der neuen Methode für die Dicke einer Jodsilberschicht die Werthe:

C 125, F 110

nach Wernicke: 113.

§ 12. Wie gering darf die Dicke einer Silberschicht sein, die man noch eben wahrnehmen kann?

Die soeben angegebene Methode macht es möglich, eine Antwort auf diese Frage zu finden. Es wurden unter denselben Verhältnissen zwei Silberspiegel, ein ziemlich dicker und

ein sehr dünner, auf Glimmerblättchen mit gerader Begrenzungslinie (vgl. p. 649) hergestellt. Bei der Herstellung des letzteren war der Inductionsapparat nur wenige Secunden in Thätigkeit. In der Mitte des Spiegels, d. h. unter dem Fusspunkt der Kathode war dann ein deutlicher Silberbeschlag zu erkennen; nach aussen zu aber wurde die Grenze der Belegung auf dem Glimmerblatt verwaschen.

Der Abstand derjenigen Stelle (a) von der Mitte des Spiegels, wo die Grenze bei günstiger Beleuchtung noch eben zu erkennen war, wurde gemessen. Eine unmittelbare Dickenbestimmung dieser Stelle konnte nicht ausgeführt werden, da hier keine Verschiebung der Interferenzstreifen mehr zu erkennen war. Eine ziemlich genaue Schätzung lässt sich aber erreichen, wenn man annimmt, dass die Dicken der beiden unter gleichen Verhältnissen hergestellten Spiegel in gleichen Abständen vom Fusspunkt der Kathode überall im gleichen Verhältniss stehen. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde die Dicke der dünneren Silberschicht an zwei Stellen (b, c) gemessen, die der dickeren an den entsprechenden. Ausserdem wurde sie an der der Stelle (a) des dünneren Spiegels entsprechenden ermittelt. Die Punkte a, b, c befanden sich in einem Abstande von dem Fusspunkt der Kathode bezüglich gleich 36,2, 6,8 und 2,2 mm. Die Dicken ergaben sich für die dickere (I) bezüglich dünnere (II) Silberschicht wie folgt:

	a	b	c
I	2,1	47	103
II	x	2,4	6,9

Bei Verwendung der Werthe b und c erhält man für die gesuchte Dicke x die Werthe:

0,11 und 0,14,

nach oben zu abgerundet 0,2. Es ist also eine Silberschicht noch wahrnehmbar, deren Dicke nicht grösser ist als 0,2 Milliontelmillimeter.

Nun findet die kinetische Gastheorie für den Moleculardurchmesser verschiedener Elemente und Verbindungen Werthe, die meist zwischen 0,1 und 1 $\mu\mu$ liegen. Van der Waals

berechnet beispielsweise den Moleculardurchmesser von Wasserstoff zu 0,14 $\mu\mu$. Nimmt man an, dass der Durchmesser eines Silbermolecüls von der gleichen Grössenordnung ist, so würde daraus folgen, dass man eine Silberschicht bereits wahrnehmen kann, wenn nur wenige Molecüle in ihr übereinandergelagert sind. Mit Sicherheit kann man aber sagen, dass 0,2 Milliontelmillimeter eine obere Grenze für den Durchmesser eines Silbermolecüls ist.

Es möge noch erwähnt werden, dass schon Faraday[1]) dünne Goldblättchen hergestellt hat, deren Dicke er auf ein Hundertel Wellenlänge, also etwa 5 Milliontelmillimeter schätzte.

V. Genauere Untersuchung der Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion an durchsichtigen Metallschichten.

§ 13. Die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Schicht und von der Farbe bei Silber.

Da es durch die in § 11 beschriebene Methode ermöglicht war, die Dicke von Silberschichten zu messen, bei denen die Phasenänderung bereits anfängt, variabel zu werden, so schien es von Interesse, die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des genaueren festzustellen. Bei diesen durchsichtigen Silberblättchen verstehe ich unter Phasenänderung diejenige des reflectirten Gesammtstrahles, einerlei woher er stammen mag, ob blos von den Grenzen des Silberblättchens oder auch noch von einer Reflexion aus dem Inneren desselben. Für mehrere conusförmige Silberblättchen auf Glimmer wurde an verschiedenen Stellen und für verschiedene Farben die Phasenänderung ermittelt und jeweils die Entfernung der untersuchten Stelle von dem Ende des Blättchens durch Ablesung am Stativ (vgl. p. 650) bestimmt. Sodann wurde die Verwandlung in Jodsilber und die Dickenbestimmung der betreffenden Stellen ausgeführt genau nach der in § 11 beschriebenen Methode. Die Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Phasenänderungen sind in Bruchtheilen einer Wellenlänge angegeben. Die über den verticalen Spalten stehenden λ geben die Farbe an, in deren Nähe die Phasenänderung bestimmt wurde. Die den hori-

1) Faraday, Pogg. Ann. **101**. p. 313. 1857.

zontalen Spalten voranstehenden d bezeichnen die Dicken der Silberschichten wie früher in Milliontelmillimetern.

Tabelle 9.

Spiegel Nr. 1.

a.				b.			
d	$\lambda = 647$	534	455	d	$\lambda = 647$	512	439
0,8	0,07	0,11	0,08	2,0	0,30	0,55	0,71
1,3	0,17	0,23	0,58	2,3	0,45	0,58	—
2,0	0,30	0,48	0,66	3,0	0,52	0,65	0,78
2,5	0,41	0,54	0,66	3,5	0,55	0,63	0,71
3,4	0,58	0,63	0,70	8,7	0,61	0,68	0,73
8,0	0,63	0,66	0,69	12,1	0,67	0,68	0,69
12,1	0,67	0,70	0,70				

Tabelle 10.

Spiegel Nr. 2.

d	$\lambda = 646$	534	455
5,5	0,45	0,55	0,64
7,4	0,55	0,60	0,66
9,0	0,58	0,61	0,70
11,7	0,59	0,62	0,66
14,2	0,60	—	—
19,3	0,60	—	—
53,4	0,62	0,65	0,67

Tabelle 11.

Spiegel Nr. 3.

d	$\lambda = 652$	531	449
16,2	0,52	0,57	0,64
33,2	0,54	0,60	0,61
76,3	0,57	0,61	0,62
80,4	0,66	0,62	0,62

Für zwei verschiedene Dicken wurde bei Spiegel Nr. 1 die Phasenänderung für mehrere über das ganze Spectrum gleichmässig vertheilte Farben gemessen:

Tabelle 12.

d	$\lambda = 683$	647	615	585	559	534	512	492	473	455	439	424
a) 2,0	0,27	0,30	0,37	0,41	0,42	0,48	0,53	0,58	0,62	0,66	0,71	0,76
b) 12,1	—	0,67	0,63	0,67	0,63	0,70	0,68	0,66	0,68	0,70	0,69	0,67

Zur Veranschaulichung der Beobachtungen dienen die Curven der Fig. 17. Zur Verzeichnung derselben wurden diejenigen Tabellen benutzt, die eine grössere Anzahl von Punkten ergeben.

So dienten die Werthe der Tabelle 9a zur Construction der drei Curven Fig. 17_a, welche für die drei Farben im Orange ($\lambda = 647$), Grün ($\lambda = 534$) und Blau ($\lambda = 455$) die Ab-

hängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Silberschicht darstellen.[1]) Der Tabelle 10 ist die Curve Fig. 17 b für $\lambda = 646$ entnommen. Beim Anblick dieser Curven springt zweierlei sofort in die Augen. Die Phasenänderung steigt anfangs bis zu einer Dicke von etwa $4\,\mu\mu$ (bei Spiegel No. 1) sehr rasch und wird bald nachher nahezu constant, für Spiegel No. 2 etwa von einer Dicke von $12\,\mu\mu$ an. Die Aenderung der Phasenverzögerung geht bei Dicken kleiner als $4\,\mu\mu$ für Blau am raschesten, für Orange am langsamsten. Dies hat die Interferenzerscheinung zur Folge (Fig. 18), wie sie aus den Angaben der Tabelle 12 für $d = 2\,\mu\mu$ ersichtlich ist. Für eine solche Dicke beträgt die Verschiebung der Silberinterferenzstreifen im Rothen etwa eine viertel Streifenbreite nach Roth und nimmt, wenn man nach dem Violetten geht, immer mehr zu, bis sie dort eine Grösse von etwa drei viertel Streifenbreiten erreicht. Dieses Verhalten spricht sich auch in der Form des Bogens aus, durch welchen die Interferenzen in Fig. 13 zusammenhängen. Das Mittelstück dieses Bogens ist im Rothen ein wenig geneigt, während es im Blauen nahezu horizontal verläuft. Dieses merkwürdige Verhalten ist keine besondere Eigenthümlichkeit der von mir gewöhnlich benutzten Spiegel; denn die nämliche Erscheinung (Fig. 13) wie bei zerstäubtem Silber auf Glimmer zeigte sich auch bei zerstäubtem Silber auf Glas und chemisch niedergeschlagenem Silber auf Glas.

Die verschiedene Grösse der Phasenänderung für die gleiche Dicke bei verschiedenen Spiegeln erklärt sich aus dem verschiedenen Grade der Verunreinigung durch Silberoxyd. Namentlich bei Spiegel No. 3 ist das der Grund, weshalb die Phasenänderung erst bei einer bedeutend grösseren Dicke als bei den anderen Spiegeln beginnt constant zu werden.

§ 14. Welchen Einfluss hat das Medium, an dem die zweite Reflexion im Silber stattfindet?

Bei den bisher erwähnten Versuchen fand die Reflexion an der hinteren Silberfläche stets an Luft statt. Es ist von

1) Dass für $d = 0{,}8$ der Werth der Phasenänderung für $\lambda = 534$ nicht zwischen die beiden anderen Werthe fällt, kann auf einem Fehler beruhen. Bei der Verzeichnung wurde dem übrigen Verlaufe der Curven gemäss der Werth der Phasenänderung für diese Farbe als zwischen den beiden anderen liegend angenommen.

vornherein klar, dass die Phasenänderung im allgemeinen eine andere sein wird, wenn an die Stelle von Luft ein anderes Medium tritt. Man stelle sich z. B. vor, dass sich hinter dem Glimmerblättchen ein Medium von höherem Brechungsexponenten als dem des Glimmers befinde, dann wird bei einer undurchsichtigen Silberschicht die Verschiebung der Silberinterferenzen nur etwa eine viertel Streifenbreite betragen, entsprechend der bei der Reflexion an der unbelegten Stelle nun auftretenden Phasenänderung einer halben Wellenlänge. Für eine Silberdicke gleich Null ist aber keine Verschiebung mehr vorhanden. Es wird also, wenn man von Stellen dickerer zu solchen dünnerer Silberschichten geht, die Verschiebung von etwa eine viertel Streifenbreite bis Null abnehmen. Von der Richtigkeit dieser Ueberlegung kann man sich leicht überzeugen, wenn man das Glimmerblättchen mit dem darauf niedergeschlagenen Silber zur vorderen Verschlussplatte eines Glastroges macht, den man mit flüssigem Phosphor von einem Brechungsexponenten gleich ca. 2 macht.

Um unmittelbar nachzuweisen, dass ein Phasenunterschied bei der Reflexion Silber-Luft und Silber-Phosphor besteht, stellte ich an der Silberbelegung eine Grenze Luft-Phosphor her. Man sah dann im Spectrum eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen für Phosphor gegen die für Luft nach dem Rothen zu.

Es war von Interesse, zu erfahren, wie sich die Erscheinung gestalten würde, wenn die zweite Reflexion im Silber an einem Medium stattfände von ungefähr gleichen Brechungsexponenten wie dem des Glimmers. Als solches wählte ich Cassiaöl. Der Versuch wurde so angestellt, dass man im Gesichtsfelde zwei Grenzen wahrnahm. Die eine entsprach der Reflexion Glimmer-Luft und Glimmer-Silber-Luft; die zweite in geringem Abstande von der ersten den Reflexionen Glimmer-Silber-Luft und Glimmer-Silber-Cassiaöl. In Fig. 19 ist die Erscheinung dargestellt, wie sie für eine Silberdicke auftritt, bei der die Verschiebung der Silberinterferenzen im Rothen etwa ein viertel, im Blauen drei viertel Streifenbreiten beträgt. Es zeigt sich hier das merkwürdige Verhalten, dass die Verschiebungen der Interferenzstreifen an der zweiten Grenze

in verschiedenen Theilen des Spectrums nach verschiedenen Seiten gerichtet ist. Während im Rothen die Cassiainterferenzen nach dem Rothen zu verschoben sind, geht die Verschiebung im Blauen nach dem Violetten zu und ist für Grün gleich Null. Auf die Discussion dieser complicirten Erscheinungen soll nicht eingegangen werden.

§ 15. Verhalten des Goldes.

Ich wollte diese Versuche nicht abschliessen, bevor ich wenigstens für ein anderes Metall den Verlauf der Phasenänderung untersucht hätte. Dazu wurde Gold gewählt. Dies zeigte ein ganz merkwürdiges Verhalten. Wenn man die Dicke des Goldes von Null allmählich zunehmen liess, ging die Verschiebung der Goldinterferenzen wie bei Silber anfangs an allen Theilen des Spectrums nach Roth. Bei zunehmender Dicke trat aber ein verschiedenes Verhalten für verschiedene Farben ein. Während die Streifen im Rothen mit nur geringen Schwankungen nach Roth zu weiter gingen bis zu einer Verschiebung von etwa dreiviertel Streifenbreiten, gingen sie bei *F* wieder auf Null zurück und dann bis zu einer viertel Streifenbreite nach dem Violetten. Für Grün, welche Farbe bekanntlich vom Gold am besten durchgelassen wird, ist das Verhalten ähnlich wie das für durchsichtige Körper beobachtete. Die Interferenzen werden zeitweilig undeutlich und tauchen dann wieder an einer anderen Stelle auf, als an derjenigen, wo sie verschwanden. Zuletzt ist aber die gegenseitige Stellung der Interferenzstreifen in allen Theilen des Spectrums nahezu dieselbe. Die Goldinterferenzen stehen wie bei dickeren Silberschichten von den Luftinterferenzen, die von ihnen aus nach Violett zu liegen, zwei- bis dreimal weiter ab als von den nach Roth zu gelegenen. Welches nun bei Gold der Sinn der Phasenänderung (ob Beschleunigung oder Verzögerung) ist, und wie diese ganze Frage mit dem Eindringen des Lichtes in die Metalle zusammenhängt, darauf hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit zurückzukommen.

Schluss und Zusammenstellung der Resultate.

Experimentell wird es zunächst wichtig sein, nicht allein für das reflectirte, sondern auch für das durchgehende Licht

und nicht allein für Silber, sondern auch für andere Metalle den Gang der Phasenänderung festzustellen und die Beziehung desselben zur Absorption des Lichtes zu untersuchen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man dann auch auf die Brechungsexponenten der Metalle wird Rückschlüsse machen können.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1) Es wurden drei verschiedene Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen gefunden:

a) Die erste ist auf durchsichtige Körper und solche Metalle anwendbar, welche sich unbeschadet der Spiegelung in Verbindungen überführen lassen mit normaler Phasenänderung. Es ist indes weder erforderlich, dass diese Verbindungen gut durchsichtig sind, noch dass man ihren Brechungsexponenten kennt.

b) Die zweite ist auf alle Metalle anwendbar, vorerst aber nur für eine Metallschicht von beträchtlicher Dicke als brauchbar nachgewiesen.

c) Die dritte eignet sich für Silberschichten von einer Dicke von etwa 1—25 Milliontelmillimetern.

2) Im Anschluss an die letzte Methode ergibt sich als eine obere Grenze für den Moleculardurchmesser von Silber, d. h. die Dicke einer noch eben sichtbaren Silberschicht, 0,2 Milliontelmillimeter.

3) Die Aenderung der Phase bei senkrechter Reflexion des Lichtes an Silber nimmt von Null bis zu höchstens etwa dreiviertel Wellenlängen zu, wenn die Dicke des Silbers von Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst. Die Phasenänderung entspricht einer Verzögerung und nicht einer Beschleunigung.

4) Die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion des Lichtes an durchsichtigen Körpern in optisch dünneren an optisch dichteren ist weder als eine Verzögerung, noch als Beschleunigung anzusehen. Sie wird durch eine Umkehr der Schwingungsrichtung in der reflectirenden Oberfläche erklärt.

5) Es wurde bei Silber für verschiedene Farben die Abhängigkeit der Phasenänderung der Reflexion von der Dicke des Blättchens bestimmt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E.

VIII. *Ueber die Verwendung der durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten Metallschichten bei metall-optischen Untersuchungen;* *von Otto Wiener.*

In der Abhandlung[1]): „Zu den Eigenschaften und der Herstellung dünner, durchsichtiger Metallschichten", sucht Hr. Wernicke nachzuweisen, dass die durch electrische Zerstäubung hergestellten Metallschichten „für die Ermittelung der optischen Eigenschaften der Metalle, namentlich ihrer optischen Constanten, gänzlich unbrauchbar sind". Da ich bei meiner Arbeit über die Phasenänderung der Reflexion besagte Metallschichten vielfach benutzt habe, sehe ich mich veranlasst, auf die Einwürfe des Hrn. Verfassers einzugehen und einige einschlägige Thatsachen anzuführen.

Hr. Wernicke selbst scheint solche Metallspiegel nicht in Händen gehabt, sondern sich nur aus den Arbeiten des Hrn. Prof. Kundt[2]) und des Hrn. Dessau[3]) ein Urtheil gebildet zu haben. Dasselbe geht dahin, dass jene Metallschichten aus „Metallstaub", aus „kleinen aufeinander gehäuften Metallstückchen" bestehen. Er begründet diese Meinung der Hauptsache nach erstens mit ihrer angeblich geringen Cohäsion und zweitens mit ihrer Eigenschaft, Ringe zu zeigen, die den Newton'schen analog sind; eine Erscheinung, die man bisher bei Metallen noch nicht beobachtet hat.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist es richtig, dass die Schichten sich meist leicht von ihrer Unterlage entfernen lassen. Ich habe indess auch öfters das Gegentheil zu beobachten Gelegenheit gehabt. Erstens, wenn die zu bestäubende Glasplatte der Kathode sehr nahe stand, und zweitens, wenn dünne frisch gespaltene Glimmerblättchen der Bestäubung ausgesetzt waren; ausserdem in Fällen, wo ich keine besonderen Versuchsbedingungen anzugeben weiss. Auch chemisch niedergeschlagene Silberschichten haften

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887.
2) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.
3) B. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.

zuweilen schlecht auf ihrer Unterlage. Dass man bei den durch electrische Zerstäubung gewonnenen Spiegeln die Bedingungen noch nicht ermittelt hat, unter denen sie fest haften, ist kein Vorwurf ihrer Herstellung als solcher. Aber selbst wenn man kräftige Adhäsion der Schichten an ihre Unterlage verlangt, sind ursprünglich schlecht haftende Spiegel zu verwerthen. Hrn. Prof. Kundt ist der Versuch geglückt, ohne Beeinträchtigung der Ebenheit des Glases und ohne Nachtheil für den Spiegel selbst das zerstäubte Metall einzubrennen. Solche Spiegel zeigen dann unter dem Mikroskop nach wie vor vollkommene Tadellosigkeit ihrer Cohärenz und überall gleichmässige Beschaffenheit.

Der letztere Umstand verträgt sich wenig mit der Vorstellung, dass man es hier mit angehäuften Metallstückchen zu thun habe. Vollständig unzulässig erscheint sie aber durch den Nachweis, dass sich durch Zerstäuben Metallschichten herstellen lassen von der geringen Dicke von 0,2 Milliontelmillimetern, der Grössenordnung eines Moleculardurchmessers.[1])

Bei der Besprechung der Newton'schen Ringe in Metallen erwähnt Hr. Wernicke die Thatsache, dass die von Quincke beobachteten Ringe bei Silberspiegeln, die mit Anwendung von Linsen chemisch hergestellt sind, der wechselnden Dicke des Metalls ihre Existenz verdanken. Diese Thatsache, die vom Hrn. Verfasser schon vor längerer Zeit festgestellt worden ist[2]), hat mit den von Hrn. Dessau beschriebenen Ringen, welche die mittelst Zerstäuben gewonnenen Spiegel zeigen, durchaus nichts zu thun. Dass sie nicht durch periodische Schwankungen der Metalldicke entstehen, habe ich in einem Fall festgestellt. An einem auf Glimmer hergestellten Silberspiegel wurde der Dickenverlauf durch Messung an verschiedenen Stellen ermittelt und als gleichmässig ansteigend befunden. Dieser Spiegel zeigte für einen grösseren Einfallswinkel im reflectirten Licht einen dunkeln Ring bei einer Metalldicke von etwa 4 Milliontelmillimetern.

1) Vgl. p. 666.

2) Jochmann, Fortschritte der Physik 27. p. 419. 1871.

Der Grund, weshalb man solche Ringe bisher noch nicht beobachtet hat, ist der gleiche, weshalb die Methode der Zerstäubung für manche Untersuchungen anderen Methoden der Spiegelherstellung bedeutend überlegen ist, nämlich der folgende. Die Methode vermag Metallkeile oder -kegel zu liefern von einer bedeutenden Ausdehnung und einem ausserordentlich kleinen Keilwinkel. Nach Messungen führe ich beispielsweise die folgenden Zahlen an. Ein Spiegel steigt auf einer Strecke von 15 mm von 1 zu 7 $\mu\mu$ (Milliontelmillimeter) Dicke an; ein anderer auf einer Strecke von 40 mm von 1 zu 12 $\mu\mu$. Noch keine andere Methode hat bisher solche Spiegel zu liefern vermocht. Ihr Vorzug liegt auf der Hand bei allen metall-optischen Untersuchungen, wo es sich um Grössen handelt, die wie Phase und Intensität bei sehr geringer Metalldicke mit dieser sehr rasch variiren. Ich glaube daher, dass solche Spiegel sehr wohl geeignet sind zur Ermittelung der optischen Eigenschaften der Metalle. Besonders dürfte die Untersuchung derselben auf die Phasenänderung des durchgehenden Lichtes von grossem Interesse sein und wichtige Thatsachen liefern.

Der Hauptnachtheil der Spiegel besteht in der Schwierigkeit, sie rein darzustellen. Handelt es sich nur um qualitative Untersuchungen, so kann man von der äussersten Sorgfalt absehen. Anderenfalls hat Hr. Dessau gezeigt, welche Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, um die Metallspiegel rein zu gewinnen. Neuere, im hiesigen Institut angestellte Versuche lehren übrigens, dass auch ohne diese, allein durch passende Stärke der angewandten Entladungen reine Spiegel erhalten werden können.

Dagegen dürfte die Ansicht des Hrn. Wernicke, wonach die Spiegel aus Metallstaub bestehen, den angeführten Thatsachen zufolge so lange für irrig zu halten sein, als dafür nicht ein directer Beweis erbracht ist.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

IX. *Zur Theorie des Bunsen'schen Photometers von Leonhard Weber.*

Es ist eine sehr auffällige Thatsache, dass angesichts der grossen Verbreitung und ausgedehnten praktischen Verwendung, welche das ingeniöse Bunsen'sche Photometer gefunden hat, dennoch die Theorie desselben eine wenig entwickelte ist. Wenn man sich auf die in den bisherigen Entwickelungen der Theorie vorhandenen Formeln beschränkt, so ist man 1) nicht einmal sicher, in gewissen Fällen grobe, sogar für die Praxis unerträgliche Fehler, welche 10 Proc. des Messungsresultates und darüber erreichen können, zu vermeiden, und 2) entbehrt man auch jedes Anhaltes, um diejenigen physikalischen Verhältnisse zu übersehen, von denen der Empfindlichkeitsgrad des Instrumentes abhängt.

Im Folgenden soll nach genannten beiden Richtungen hin eine Ergänzung der bisherigen Theorie, soweit dieselbe sich auf die Vergleichung homogener Lichtquellen bezieht, gegeben und im Anschluss an den zweiten Punkt auf eine Beziehung psychophysischer Natur hingewiesen werden.

Die Beobachtungsmethode des Bunsen'schen Photometers lässt bekanntlich mehrfache Modificationen zu. Dieselben beziehen sich zumeist darauf, ob beide Lichtquellen, welche zu vergleichen sind, in festem Abstande aufgestellt werden, während der Schirm bei der Einstellung verschoben wird, oder ob die eine Lichtquelle und der Schirm fest aufgestellt und die andere Lichtquelle verschoben wird, oder ob der Schirm sammt einer Lichtquelle verschoben wird. Obwohl diese Methoden durch mehrere technische Nachtheile oder Vortheile untereinander verschieden sind, so führen sie doch mit Bezug auf die nachfolgenden Erörterungen zu gleichen Resultaten, und es soll deswegen an der ersteren Einstellungart, bei welcher beide Lichtquellen in unveränderlichem Abstande stehen, zur Fixirung der Vorstellungen festgehalten werden.

Die Einstellung des Schirmes kann im allgemeinen an drei ausgezeichneten Punkten der Photometerbank erfolgen. An zweien dieser Punkte tritt ein Verschwinden des Fleckes (des transparenteren Theiles) ein. Je nachdem

dies Verschwinden an der von dem Beobachter aus gelegenen linken oder rechten Seite des Schirmes erfolgt, seien diese Punkte mit *L* und *R* bezeichnet. Ein dritter ausgezeichneter Punkt ist derjenige, an welchem beide Seiten des Schirmes den Fleck in gleichem Helligkeitscontraste gegen seine Umgebung zeigen. Dieser Punkt liegt im allgemeinen[1]) zwischen *L* und *R* und sei mit *M* bezeichnet. Bezüglich der Lage von *L* und *R* sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder nämlich liegt, wie das bei den gebräuchlichsten Schirmen der Fall ist, *L* rechts von *M*, und *R* links von *M*, sodass die Reihenfolge der drei Punkte:

R M L

wird. Ein derartiger Schirm sei als negativer bezeichnet. Oder die drei Punkte liegen, wie meines Wissens bei den Töpler'schen Schirmen der Fall ist, in der Reihenfolge:

L M R.

Ein solcher Schirm sei als positiver bezeichnet. Ob ein Schirm positiv oder negativ ist, hängt von den relativen Albedo- und Transparenzcoëfficienten des Schirmes und des Fleckes ab. Es kann daher auch sehr wohl der Fall eintreten, dass alle drei Punkte in einen zusammenfallen. Das äussere Kennzeichen eines positiven oder negativen Schirmes besteht darin, dass bei positiven Schirmen der Fleck in der Mitteleinstellung *M* hell auf dunklerem Grunde und bei negativen Schirmen dunkel auf hellerem Grunde erscheint. Um Missverständnisse zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, dass bei manchen[2]) Arten des Photometerschirmes die als Fleck auftretende Partie geringere Transparenz besitzt, als der übrige Theil des Schirmes, wie z. B. bei den auf mehreren Gasanstalten gebräuchlichen Photometern der Fall ist. In solchem Falle kehrt sich natürlich das eben genannte Charak-

1) Die abnormen Fälle, in denen man durch eine absichtlich sehr stark gemachte Ungleichheit beider Seiten des Schirmes die Lage des Punktes *M* ausserhalb des Intervalles *LR* erhalten kann, kommen für die Praxis nicht in Betracht und haben auch kein weiteres theoretisches Interesse.

2) Diese Schirme werden dadurch hergestellt, dass auf transparentes Papier ein Streifen oder Fleck mit nicht transparenter weisser Farbe aufgetragen wird.

teristikum für positive und negative Schirme um. Ich will indessen wie bisher, so auch im Folgenden unter dem Fleck immer die transparentere Partie des Schirmes verstehen, und unter der Bezeichnung Schirm schlechtweg die weniger transparente Partie des Schirmes, also die Umgebung des Flecks.

Mit Rücksicht auf die genannten drei ausgezeichneten Einstellungspunkte sind bekanntlich folgende drei Messungsmethoden im Gebrauch:

1) Man stellt auf einen der Punkte L oder R ein, z. B. auf L, und macht einen zweiten Versuch, bei welchem die vorher links befindliche Lichtquelle J durch eine zweite mit ihr zu vergleichende J_1 ersetzt wird. Dieses Substitutionsverfahren erfordert demnach eine constante, rechts aufgestellte Hülfs- oder Vergleichslichtquelle und gibt die Beziehung zwischen J und J_1 mittelst zweier Einstellungen L.

2) Man macht beide Einstellungen L und R und findet hieraus die Beziehung zwischen der links aufgestellten Lichtquelle J und der rechts aufgestellten J_1. Hierzu sind also gleichfalls zwei Einstellungen erforderlich.

3) Man stellt auf den Punkt M ein und findet durch diese eine Einstellung die Beziehung zwischen J und J_1.

Von diesen drei Methoden ist die erstgenannte die vorzugsweise von Bunsen selbst angewandte und selbstverständlich einwurfsfreie.

Die Anwendung der Methoden 2) und 3) wird, soweit mir bekannt ist, durchweg unter der Voraussetzung gemacht, dass beide Seiten des Schirmes bezüglich ihrer Albedo- und Transparenzcoëfficienten gleich beschaffen seien. Diese Voraussetzung ist nun nach meinen Erfahrungen thatsächlich nicht blos selten erfüllt, sondern auch überhaupt schwer realisirbar; und die unter derselben Voraussetzung abgeleiteten bekannten Rechnungsformeln sind demzufolge mit Fehlern behaftet, deren Betrag ein recht bedeutender werden kann.

Herleitung der Rechnungsformeln.

Zum Beweise dieses Sachverhaltes ist eine Herleitung der Rechnungsformeln nothwendig unter der allgemeineren

Annahme, dass beide Seiten des Schirmes verschiedene Albedo und Transparenz besitzen. Es sei μ die auf die linke Seite des Schirmes bezogene Albedo, τ die auf dieselbe linke Schirmseite bezogene Transparenz des Schirmes. Die Constante u bestimmt demnach denjenigen Helligkeitsantheil, welchen die linke Schirmseite der links aufgestellten Lichtquelle J verdankt, und τ denjenigen Antheil, welchen dieselbe linke Schirmseite der rechts aufgestellten Lichtquelle J_1 verdankt. In gleicher Weise seien mit μ' und τ' die auf die linke Seite des Flecks bezogenen Coëfficienten bezeichnet. Die entsprechenden Grössen für die rechte Seite des Schirmes und die rechte Seite des Fleckes seien μ_1, τ_1, μ_1', τ_1'.

Diese Coëfficienten nehmen für verschiedene Richtungen, unter denen der Beobachter auf den Schirm sieht, im allgemeinen variable Werthe an: Es würden diese Coëfficienten nur dann constant sein, wenn sowohl Schirm als Fleck dem bekannten Lambert'schen Emanationsgesetz völlig gehorchten. In diesem, thatsächlich wohl kaum realisirbaren Falle würde auch die gewöhnlich gemachte Annahme zutreffen, dass, wenn man etwa noch mit α die entsprechenden Absorptionscoëfficienten bezeichnet:

$$u + \tau + \alpha = 1 \tag{1}$$

ist. Die Variabilität der Grössen μ und τ mit der Beobachtungsrichtung kann indessen für das Folgende unberücksichtigt bleiben, wenn immer nur eine Beobachtungsrichtung. nämlich die zu beiden Schirmseiten symmetrische und durch Diaphragmen leicht festzuhaltende berücksichtigt wird. Nur muss man in diesem Falle von der Benutzung der Gl. (1) Abstand nehmen. Die Einführung dieser Grössen μ und τ verträgt sich übrigens mit den von Lommel und Seeliger gegebenen schärferen Auffassungen der Albedo.

Bezeichnet man noch mit H und H' die vom Beobachter wahrgenommenen Helligkeiten der linken Seite des Schirmes und der linken Seite des Fleckes, sowie mit H_1 und H_1' die entsprechenden Grössen der rechten Seite, ferner mit J und J_1 die Intensitäten der links und rechts befindlichen Lichtquellen und mit r und r_1 die Abstände des Schirmes von

beiden Lichtquellen, so hat man, abgesehen von einem sich überall forthebenden Proportionalitätsfactor:

$$(2)\quad \begin{cases} H = \frac{J\mu}{r^2} + \frac{J_1\tau}{r_1^2}, & H' = \frac{J\mu'}{r^2} + \frac{J_1\tau'}{r_1^2}, \\ H_1 = \frac{J_1\mu_1}{r_1^2} + \frac{J\tau_1}{r^2}. & H_1' = \frac{J_1\mu_1'}{r_1^2} + \frac{J\tau_1'}{r^2}. \end{cases}$$

Für eine Einstellung des Schirmes auf den Punkt L wird $H = H'$ und daraus

$$\text{gültig für } L: \quad J = \frac{\tau' - \tau}{\mu - \mu'} \frac{r^2}{r_1^2} J_1,$$

oder, wenn man noch das stets wiederkehrende Verhältniss r^2/r_1^2 mit E bezeichnet,

$$(3)\quad \text{gültig für } L: \quad J = \frac{\tau' - \tau}{\mu - \mu'} E . J_1, \quad \text{und ebenso,}$$

$$(4)\quad \text{gültig für } R: \quad J = \frac{\mu_1 - \mu_1'}{\tau_1' - \tau_1} \cdot E_1 . J_1.$$

wenn hierin E_1 das nun beobachtete neue Verhältniss r^2/r_1^2 ist. Durch Multiplication und unter der Voraussetzung $\mu = \mu_1$; $\tau = \tau_1$; $\mu' = \mu_1'$; $\tau' = \tau_1'$ würde hieraus die gewöhnliche Formel:

$$(5)\quad J = \sqrt{E E_1}\, J_1$$

folgen. Anderenfalls hebt sich der erste Quotient nicht fort.

Fügt man jedoch in dem letzteren Falle, nämlich der ungleichen Beschaffenheit beider Seiten des Schirmes, noch zwei weitere Einstellungen hinzu, welche man durch Umdrehung des Schirmes innerhalb des Photometergehäuses erhält, eventuell durch Beobachtung von der Rückseite der Photometerbank nach umgesetztem Gleitklotz, und bezeichnet man die nun abgelesenen Verhältnisse r^2/r_1^2 mit E_2 und E_3, so erhält man leicht:

$$(6)\quad J = \sqrt[4]{E . E_1 . E_2 . E_3}\, . J_1,$$

d. h. unter Verdoppelung der Beobachtungen L und R und Vertauschung der Schirmseiten erhält man durch vorstehende Formel (6) eine von der Beschaffenheit der Schirmseiten unabhängige Beziehung zwischen der zu messenden Lichtquelle J und der etwa als Einheit betrachteten Lichtquelle J_1.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man bei Benutzung

der dritten Messungsmethode, bei welcher die Mittelstellung M beobachtet wird. Man stellt hier auf gleiche Helligkeitscontraste ein, d. h. man macht die Verhältnisse H'/H und H_1'/H_1 einander gleich. Es könnte vielleicht in Frage kommen, ob nicht vielmehr auf gleiche Differenzen $H' - H$ und $H_1' - H_1$ eingestellt werden müsse, um den Eindruck gleicher Contraste zu erhalten. Diese Frage ist indessen mit Rücksicht auf das E. H. Weber'sche psychophysische Grundgesetz zu verneinen, nach welchem die Empfindung des Unterschiedes zweier Reize dem Verhältnisse der letzteren und nicht deren Differenz proportional verläuft.

Man erhält zunächst aus den Gleichungen (2), indem man wieder das für die Einstellung M beobachtete Verhältniss r^2/r_1^2 mit E bezeichnet:

$$\frac{H'}{H} = \frac{J\mu' + J_1\tau' E}{J\mu + J_1\tau E} \quad \text{und:} \tag{7}$$

$$\frac{H_1'}{H_1} = \frac{J_1\mu_1' E + J\tau_1'}{J_1\mu_1 E + J\tau_1}\,.^{1}) \tag{8}$$

Setzt man nun $H'/H = H_1'/H_1$, so ergibt sich für J die quadratische Gleichung:

$$J^2 p_1 + JJ_1 E(p_3 - p_4) + J_1^2 E^2 p_2 = 0, \tag{9}$$

worin zur Abkürzung:

$$p_1 = \mu'\tau_1 - \mu\tau_1', \quad p_2 = \mu_1\tau' - \mu_1'\tau,$$
$$p_3 = \tau_1\tau' + \mu_1\mu', \quad p_4 = \tau\tau_1' + \mu\mu_1'$$

gesetzt ist. Löst man nach J auf, so verschwindet der mit

1) Nebenbei bemerkt, ergibt sich aus diesen Gleichungen die Bedingung dafür, wann ein Schirm positiv oder negativ ist. Setzt man zu diesem Zwecke $J = J_1$ und nimmt beide Schirmseiten von gleicher Beschaffenheit, so wird $E = 1$, und es folgt, dass für $H' > H$, also für positive Schirme $\mu' + \tau' > \mu + \tau$ oder $\tau' - \tau > \mu - \mu'$ sein muss. Umgekehrt muss für negative Schirme $\mu' + \tau' < \mu + \tau$ oder $\tau' - \tau < \mu - \mu'$ sein. Hieraus ergibt sich weiter die auf den ersten Blick überraschende Consequenz, dass bei den gewöhnlich benutzten negativen Schirmen, welche aus Papier mit Fett- oder Paraffinfleck bestehen, die Absorption im Flecke eine grössere ist, als im nicht gefetteten Papiere. Die Tränkung des Papieres mit Fett bewirkt also zwar eine grössere Transparenz, vermindert aber in noch höherem Grade die Albedo. Mit Berücksichtigung der Gleichungen (3) und (4) folgt hieraus weiter, dass für positive Schirme die Reihenfolge der 3 Einstellungspunkte LMR und für negative Schirme RML ist.

$J_1 E$ zu multiplicirende Wurzelausdruck nur unter der Voraussetzung, dass beide Seiten des Schirmes gleich beschaffen sind. In diesem Falle wird nämlich $p_3 = p_4$; $p_1 = -p_2$, und dadurch erhält man die gewöhnlich gebrauchte Formel:

$$J = J_1 . E. \tag{10}$$

Im allgemeineren Falle ungleicher Schirmseiten kann man die Grössen $\mu, \tau \ldots$ fortschaffen, wenn man noch eine zweite Einstellung M mit umgekehrter Schirmlage macht. In der Formel (9) vertauschen dann p_1 und p_2 Platz und Vorzeichen und p_3 und p_4 ihren Platz. Das beobachtete Verhältniss r^2/r_1^2 sei E_1. Man hat dann, wenn noch die ganze jetzt unveränderte Gl. (9) mit -1 multiplicirt wird:

$$J^2 p_2 + J J_1 E_1 (p_3 - p_4) + J_1^2 E_1^2 p_1 = 0. \tag{9a}$$

Aus (9) und (9a) folgt leicht:

$$J = \sqrt{E . E_1} . J_1, \tag{11}$$

d. h. unter Verdoppelung der Beobachtung M bei Vertauschung der Schirmseiten erhält man durch vorstehende Formel (11) eine von der Beschaffenheit der Schirmseiten unabhängige Beziehung zwischen der zu messenden Lichtquelle J und der etwa als Einheit betrachteten Lichtquelle J_1.

Die Empfindlichkeitscoëfficienten.

Wie aus der Betrachtung der Formeln (5), (6), (10), (11) hervorgeht, hängt der Fehler des Messungsresultates ΔJ in einfacher Weise ab von dem bei Ermittelung der Grössen E begangenen Fehler ΔE.

Es ist nämlich im Falle der Formel (10), also bei einer einzigen Ablesung M:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\Delta E}{E}. \tag{12}$$

Ferner im Falle der Formel (5), wenn man die bei E und E_1 begangenen Fehler einander gleich setzt:

$$\frac{\Delta J}{J} = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,\frac{\Delta E}{E}, \tag{13}$$

ebenso im Falle der Formel (11):

$$\frac{\Delta J}{J} = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,\frac{\Delta E}{E}, \tag{14}$$

und endlich im Falle der Formel (6):

$$\frac{\Delta J}{J} = \tfrac{1}{4}\sqrt{4}\,\frac{\Delta E}{E}. \tag{15}$$

In allen Fällen kommt es mithin darauf an, den procentischen Fehler einer Beobachtung E zu ermitteln, um hieraus denjenigen von J aus einer der Gleichungen (12) bis (15) zu berechnen.

Je nachdem sich eine Einzelbeobachtung E auf einen der Einstellungspunkte L und R oder auf den Einstellungspunkt M bezieht, sind die den Werth $\Delta E/E$ beeinflussenden Grössen verschieden. Dieselben bestehen einerseits aus einem rein physikalischen von den Grössen $\mu\,\tau\ldots$ abhängigen Coëfficienten, also einem dem gerade benutzten Schirme eigenthümlichen Empfindlichkeitscoëfficienten, andererseits aus einer von der individuellen Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängigen Grösse, welche der Unterschiedsschwelle entweder für zwei gleich hell zu machende benachbarte Flächenstücke oder für zwei einander gleich zu machende Helligkeitscontraste entspricht, je nachdem eine Einstellung L, R oder eine solche M gemacht wird. Diese Unterschiedsschwellenwerthe seien im ersten Falle bezeichnet mit $\Delta(H'/H)$, resp. $\Delta(H_1'/H_1)$ und im zweiten Falle mit $\Delta\big((H'/H)/(H_1'/H_1)\big)$, oder wenn man $H'/H = q$ setzt und $(H'/H)/(H_1'/H_1) = Q$, mit Δq, Δq_1, ΔQ.

Mittelst der Gleichungen (7) und (8) lässt sich $\Delta E/E$ in seiner Beziehung zu Δq und ΔQ angeben. Zu diesem Zwecke kann man in (7) und (8) $J_1 = 1$ setzen und die rechten Seiten der beiden Gleichungen bezeichnen als $\varphi(E)$ und $\varphi_1(E)$. Dann ist:

$$q = \varphi(E), \qquad q_1 = \varphi_1(E).$$

Differentiirt man diese Gleichungen und bildet den für $q = 1$, resp. für $q_1 = 1$, d. h. also für die Punkte L und R geltenden Specialwerth von $\partial\varphi(E)/\partial E$, resp. $\partial\varphi_1(E)/\partial E$, so erhält man:

$$\Delta q = E\left(\frac{\partial\varphi(E)}{\partial E}\right)_{q=1}\cdot\frac{\Delta E}{E}, \quad \text{oder:}$$

$$\text{gültig für } L: \quad \frac{\Delta E}{E} = F.\,\Delta q, \tag{16}$$

wenn $1/F = E\left(\partial\varphi(E)/\partial E\right)_{\varphi=1}$ gesetzt wird. Die Ausführung der Differentiation von (7) ergibt unter Berücksichtigung von Gleichung (3):

$$F = -\frac{\mu}{\mu - \mu'} + \frac{\tau}{\tau' - \tau}. \tag{17}$$

Ebenso wird:

$$\text{gültig für } R: \quad \frac{\Delta E}{E} = F_1 \Delta q_1, \tag{18}$$

worin F_1 durch Differentiation von Gleichung (8) und unter Berücksichtigung von Gleichung (4) erhalten wird zu:

$$F_1 = -\left\{\frac{\mu_1}{\mu_1 - \mu_1'} + \frac{\tau_1}{\tau_1' - \tau_1}\right\}. \tag{19}$$

Das negative Vorzeichen in letzter Gleichung erklärt sich daraus, dass sich für die Einstellung R die Werthe H in umgekehrtem Sinne ändern als für die Einstellung L.

Wir gelangen daher bezüglich der beiden Einstellungspunkte L und R zu folgendem Resultate:

Der zu erwartende procentische Fehler $\Delta E : E$ ist 1) proportional der dem Beobachter eigenthümlichen Grösse der Unterschiedsschwelle $\Delta(H'/H)$, 2) proportional dem durch (17) und (19) näher angegebenen Factor F, resp. F_1, welcher lediglich abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Schirmes, und dessen reciproker Werth deswegen als der für die Einstellungspunkte L und R gültige Empfindlichkeitscoëfficient des Schirmes bezeichnet werden möge.

Der günstigste, also kleinste Werth von F kann, wie aus (17) und (19) unmittelbar ersichtlich, nicht kleiner als 1 werden, steigt vielmehr, wie spätere Zahlenbeispiele zeigen werden, in der Regel auf das Doppelte bis Vierfache jenes Minimalwerthes.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man bezüglich der Mitteleinstellung M. Hierfür ist mit Beibehaltung der vorigen Abkürzungen:

$$Q = \frac{\varphi(E)}{\varphi_1(E)}.$$

Differentiirt man diese Gleichung und bildet den Specialwerth $\partial/\partial E\left(\varphi(E)/\varphi_1(E)\right)$ für $Q = 1$, so erhält man:

$$\Delta Q = E \cdot \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\varphi(E)}{\varphi_1(E)}\right)_{Q=1} \cdot \frac{\Delta E}{E},$$

(20) oder gültig für M: $\frac{\Delta E}{E} = f . \Delta Q$,

wenn: $\frac{1}{f} = E \cdot \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\varphi(E)}{\varphi_1(E)}\right)_{Q=1}$ gesetzt wird.

Die Berechnung des hier angedeuteten Differentialquotienten, welche mittelst der Gleichungen (7) und (8), sowie unter Benutzung der für die Einstellung M geltenden Gl. (9) auszuführen ist, ergibt einen aus den Grössen $\mu\tau\ldots$ in umständlicher Weise gebildeten Werth. Zur Abkürzung werde gesetzt $J = P.E$, worin P den aus Gl. (9) folgenden Wurzelwerth bedeute. Es sei ferner gesetzt:

$P_1 = P\mu' + \tau'$, $P_2 = P\mu + \tau$, $P_3 = P\tau_1' + \mu_1'$, $P_4 = P\tau_1 + \mu_1$.

Man erhält dann:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\varphi(E)}{\varphi_1(E)}\right)_{Q=1} = \frac{1}{E} \frac{P_1\mu_1 + P_4\tau' - P_2\mu_1' - P_3\tau_1}{P_2 P_3}, \quad \text{also:}$$

$$(21) \qquad f = \frac{P_2 \cdot P_3}{P_1\mu_1 + P_4\tau' - P_2\mu_1' - P_3\tau_1}.$$

Dieser etwas mühselig zu bildende Ausdruck wird wesentlich vereinfacht, wenn man beide Schirmseiten von gleicher Beschaffenheit annimmt. Die hieraus entstehende kleine Unrichtigkeit kann rücksichtlich des Empfindlichkeitscoëfficienten als verschwindend betrachtet werden, was übrigens durch numerische Ausrechnung in einem speciellen Falle besonders bestätigt wurde. Durch diese vereinfachende Annahme wird $P = 1$; $\mu = \mu_1$; $\tau = \tau_1$ etc. und nach einigen Reductionen:

$$(21_a) \qquad f = \frac{1}{\frac{\mu - \tau}{\mu + \tau} + \frac{\tau' - \mu'}{\tau' + \mu'}}.$$

Die Gleichungen (20) und (21_a) geben also das Resultat bezüglich einer Einstellung M:

Der zu erwartende procentische Fehler $\Delta E/E$ ist 1) proportional der dem Beobachter eigenthümlichen Grösse der Unterschiedsschwelle $\Delta((H'/H)/(H_1'/H_1))$, 2) proportional dem durch (21) resp. (21_a) näher angegebenen Factor f, welcher

lediglich abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Schirmes, und dessen reciproker Werth deswegen als der für den Einstellungspunkt M gültige Empfindlichkeitscoëfficient bezeichnet werden möge.

Der günstigste, also kleinste Werth von f kann, wie aus (21_a) hervorgeht, nicht kleiner als $^1/_2$ werden. Derselbe steigt in der Regel auf das Doppelte bis Vierfache jenes Minimalwerthes, wie aus den weiter unten angegebenen Zahlenbeispielen hervorgehen wird.

Für die zweckmässigste Herstellung der Schirme ergibt sich aus (16) und (20) die Vorschrift, die Coëfficienten F und f möglichst klein zu machen. Zufolge der Gleichungen (17) und (21_a) wird dies sowohl für die Einstellungen L und R, als auch für die Einstellung M dadurch erreicht, dass μ' und τ möglichst klein, μ und τ' möglichst gross gewählt werden. Der beste Schirm wird demnach aus einem möglichst matten, weissen undurchsichtigen Carton bestehen, während gleichzeitig der Fleck möglichst transparent und von geringster für die Beobachtungsrichtung in Betracht kommender Albedo gewählt wird.

Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass die Grösse des Unterschiedsschwellenwerthes Δq, resp. ΔQ eine für jeden Beobachter unveränderliche gegebene sei. Dies trifft thatsächlich insofern nicht ganz zu, als beide Grössen Δq und ΔQ davon beeinflusst zu werden scheinen, mit welcher Schärfe die Grenze zwischen Fleck und Schirm hervortritt. Bei vollkommener Schärfe tritt ein völliges Verschwinden des Fleckes ein, und der Werth von Δq wird hier ein möglichst kleiner. Sobald jedoch das Grenzgebiet zwischen Fleck und Schirm die geringsten Inhomogenitäten aufweist, wird die Einstellung erschwert. Aehnliches gilt für die Einstellung M. Es ist mithin erklärlich, dass die durch passende Wahl der Grössen $\mu\tau\ldots$ erreichten Vortheile theilweise wieder verschwinden, wenn es nicht gleichzeitig technisch erreicht wird, jene Grenzlinien in aller Schärfe herzustellen. Bei ungleicher Dicke des Schirmes und des Fleckes wird es nicht gerade leicht sein, diese letztere Bedingung zu erfüllen, während wieder

bei gleichmässiger Dicke, also z. B. bei einem eigentlichen Fett- oder Paraffinflecke die vorhin genannten günstigsten Verhältnisse für $\mu r \ldots$ schwer zu erzielen sind.

Um den Empfindlichkeitsgrad eines Bunsen'schen Photometers mit demjenigen anderer Photometer zu vergleichen, muss man für die letzteren die unseren Gleichungen (16) und (20) entsprechenden Relationen aufsuchen. Man findet beispielsweise für das Wild'sche Polarisationsphotometer (abgesehen von derjenigen Form desselben, bei welcher Interferenzstreifen beobachtet werden) das Foucault'sche oder auch das verwandte, von mir beschriebene Milchglasplattenphotometer [1]) leicht:

$$\frac{\Delta J}{J} = 1 \,.\, \Delta q.$$

worin $\Delta J/J$ mit Rücksicht auf Gl. (12) unmittelbar an Stelle des früheren $\Delta E/E$ gesetzt werden kann. Dem in Gl. (16) auftretenden Coëfficienten F entspricht also bei diesen Photometern jener Minimumwerth 1, welchem F sich beim Bunsen'schen Photometer nur mehr oder weniger stark nähern kann. Wenn mithin F beim Bunsen'schen Photometer thatsächlich Werthe von 2 bis 3 und darüber erreicht, so würde aus diesem Grunde eine zwei- bis dreimal so geringe Empfindlichkeit zu erwarten sein. Dagegen scheint beim Bunsen'schen Photometer der Werth Δq ein kleinerer zu werden, wohl infolge der ausserordentlich innigen Berührung und Umschliessung derjenigen beiden Flächenstücke, deren gleiche Helligkeit abgeschätzt werden soll. Hierdurch wird der durch den höheren Werth des Coëfficienten F bedingte Nachtheil jedenfalls verringert. Die auf die Mitteleinstellung M bezügliche Gl. (20) hat einen Coëfficienten f, dessen theoretisch denkbarer Minimumwerth auf $^1/_2$ heruntergeht, und der thatsächlich auch, wie ich gefunden habe, etwas unter 1 herabgedrückt werden kann. Wäre nun ΔQ, also die Unterschiedsschwelle für Helligkeitscontraste von gleicher Grösse mit Δq, so würde hierdurch die Möglichkeit einer grösseren Empfindlichkeit des Bunsen'schen Photometers im Vergleich mit den übrigen, vorhin genannten Photometern

1) Vgl. Wied. Ann. **20.** p. 326. 1883.

schon mit Rücksicht auf den Coëfficienten f gegeben sein. Nach den von mir gemachten Beobachtungen, wird jedoch im allgemeinen ΔQ grösser als Δq, sodass dadurch wieder der Vortheil des kleineren f vernichtet wird.

Die psychophysischen Maassbestimmungen.

Wie aus den Gleichungen (16) und (20) hervorgeht, lassen sich die dem Beobachter eigenthümlichen Präcisionsmaasse für Abschätzung gleicher Helligkeiten und für Abschätzung gleicher Helligkeitscontraste, nämlich:

$$\Delta q = \Delta \frac{H'}{H} \quad \text{und} \quad \Delta Q = \Delta \left(\frac{H'/H}{H_1'/H_1} \right)$$

berechnen, sobald eine experimentelle Bestimmung des procentischen Beobachtungsfehlers $\Delta E/E$ und eine directe experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeitscoëfficienten F und f gemacht werden kann.

Der Beobachtungsfehler kann nach der Methode des mittleren Fehlers durch zahlreiche Einstellungen des Bunsen'schen Photometers in den drei Stellungen LRM ohne weiteres, wenngleich nicht ohne Berücksichtigung eines später zu besprechenden Uebelstandes vorgenommen werden.

Zur Bestimmung der Coëfficienten F und f ist ein zweites Photometer erforderlich. Ich habe dazu das von mir beschriebene Milchglasplattenphotometer benutzt. Mit Hülfe dieses Apparates ist es sehr leicht, die Verhältnisszahlen der Grössen $\mu\tau \ldots$ zu bestimmen, und diese genügen, wie aus (17) und (21a) hervorgeht, zur Berechnung von F und f. Diese Versuche sind natürlich so anzuordnen, dass genau diejenigen speciellen Werthe von $\mu\tau \ldots$ gemessen werden, welche auch für die Sehrichtung des am Bunsen'schen Photometer Beobachtenden und mithin für die obigen Entwickelungen in Betracht kommen. Es wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass in eben dieselbe Symmetrielinie, in welcher sich das Auge des am Bunsen'schen Photometer Beobachtenden befindet, der drehbare Tubus des Milchglasplattenphotometers gestellt und abwechselnd auf Fleck oder Schirm gerichtet wird. Durch zeitweise Ausschliessung des von rechts oder links auf den Schirm fallenden Lichtes findet

man leicht die Verhältnisse μ/μ', τ'/τ, μ_1/μ_1', τ_1'/τ_1, τ'/μ, τ_1'/μ_1, welche zur Berechnung von $f = F$ bereits ausreichen.

Die Beobachtungen mit dem Bunsen'schen Photometer ermöglichen also eine sehr bequeme Bestimmung zweier psychophysischen Grössen, nämlich der Unterschiedsschwelle für zwei Helligkeiten und der Unterschiedsschwelle für zwei Helligkeitscontraste, sowie auch die Bestimmung des Verhältnisses beider Grössen $\Delta Q/\Delta q$.

Die Resultate einiger Versuchsreihen.

Im Anschlusse an das Vorausgegangene erlaube ich mir, die Resultate einiger Versuche anzuführen, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Michalke kürzlich angestellt habe. Es handelte sich bei diesen Versuchen darum, 1) über die Grösse desjenigen Fehlers Aufschluss zu erhalten, den man begeht durch Nichtberücksichtigung ungleicher Beschaffenheit beider Schirmseiten, 2) die Empfindlichkeitscoëfficienten einiger Schirmsorten zu bestimmen und 3) die im letzten Abschnitt erwähnte psychophysische Maassbestimmung zu versuchen.

Die Versuche wurden auf einer optischen Bank gemacht, welche ich bereits früher hatte anfertigen lassen, und welche eine sehr genaue Abmessung der Entfernungen, allenfalls bis auf $^1/_{10}$ mm zuliess. Die Länge der Bank wurde auf 2 m reducirt, und in diesem Abstande wurden zwei offene miteinander zu vergleichende Gasflammen aufgestellt, welche aus demselben Gasrohre gespeist und ausserdem durch einen Suckow'schen Druckregulator constant erhalten wurden. Durch Ablothung wurden die Flammen genau über die Endpunkte der in einer Versenkung der Bank liegenden Meterstäbe eingestellt. Die Flammen erhielten durch passende Regulirung des Hahnes möglichst der Kreisfläche sich nähernde Form. Auf einem durch Rollen leicht verschiebbar gemachten Gleitstück befand sich das von Hrn. Ad. Krüss bezogene Photometergehäuse. Aus demselben liess sich der Schirm herausnehmen und durch andere ersetzen. Die Beobachtungen mit jedem Schirm wurden in Reihen von je 10 Einstellungen

gemacht, wobei zwischen jeder Einstellung eine stärkere Verschiebung des Gleitstückes vorgenommen wurde. Ich begann mit 10 Einstellungen L, machte dann 10 Einstellungen M und endlich 10 Einstellungen R, während Hr. Dr. Michalke die Ablesungen auf dem Maasstabe und die Notirungen von der Rückseite der Bank aus machte. Sodann wurde durch Umdrehung des Photometergehäuses um genau 180° die Schirmseite vertauscht, und nun wurden drei entsprechende Serien von Einstellungen durch Dr. Michalke gemacht, während ich die Ablesungen und Notirungen besorgte. Die Zeitdauer der Einstellung wurde möglichst gleichmässig inne gehalten, und zwar so, dass circa 18 Minuten zu 30 Einstellungen verwandt wurden. Nach Beendigung dieser Beobachtungen wurden die Verhältnisse μ/μ', τ'/τ, μ/τ'... bestimmt. Zu diesem Zwecke war in den drehbaren Tubus des Milchglasplattenphotometers, und zwar möglichst nahe dem Reflexionsprisma, ein kreisförmiges Diaphragma eingesetzt, dessen Durchmesser etwas kleiner als die Hälfte des Fettflecks war, und dessen Oeffnung durch die verticale Kante des Reflexionsprismas halbirt wurde. Nach Entfernung aller Gläser aus dem drehbaren Tubus konnte man denselben alsdann so stellen, dass die linke Hälfte des Gesichtsfeldes entweder auf den Fleck oder den Schirm gerichtet war, während durch Verschiebung der im festen Tubus des Photometers befindlichen Milchglasplatte beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell gemacht wurden. Die Ablesung ergab dann sofort ein relatives Maass der Helligkeiten von Fleck und Schirm und somit auch das Verhältniss beider. Das Milchglasplattenphotometer war unmittelbar an das Bunsen'sche Photometer rechtwinklig zur optischen Bank herangeschoben, und durch passende tiefschwarze Schirme war der Zutritt seitlichen Lichtes ausgeschlossen.

Es war nur noch nöthig, den Schirm des Bunsen'schen Photometers derart zu beleuchten, dass die Helligkeiten von Schirm und Fleck entweder nur von reflectirtem oder von transparentem Lichte herrührten. Dies liess sich zur Bestimmung der beiden Verhältnisse μ/μ' und τ'/τ einfach dadurch

erreichen, dass der Zutritt des Lichtes zum Schirm des Bunsen'schen Photometers auf einer Seite durch eine vorgesetzte Kapsel versperrt wurde. Zur Bestimmung von μ/τ' wurde mittelst der voraufgegangenen Beobachtungen der Einstellungspunkte M diejenige Stelle der Bank aufgesucht, an welcher von beiden Gasflammen gleiche Lichtmengen auf den Schirm fielen. Nun wurde abwechselnd der Lichtzutritt zum Schirm von rechts und von links gesperrt, sodass bei Einstellung auf den Fleck nur das von rechts kommende transparente Licht beobachtet wurde und bei Einstellung auf den Schirm nur das von links kommende reflectirte. Aus mehreren derartig auf der linken Seite des Bunsen'schen Photometers abwechselnd gemachten Beobachtungen ergab sich dann μ/τ' und ebenso durch Beobachtung auf der rechten Seite das Verhältniss μ_1/τ_1'.

Auf solche Weise wurden acht verschiedene Schirmarten untersucht, nämlich:

Nr. 1. Schirm nach Töpler'schem Muster aus einem mit kreisförmigem Ausschnitte versehenen Stück weissen Schreibpapieres, auf welches von beiden Seiten je ein Stück Pauspapier gelegt wurde. Diese drei Blätter wurden in durchaus glattem Zustande zusammen in die Fassung des Photometergehäuses ohne gegenseitige Verklebung hineingeschoben.

Nr. 2. Der Schirm bestand aus zwei dünnen, rein weissen Cartons mit zwei genau gleichen kreisförmigen Ausschnitten, welche aufeinander gelegt wurden. Zwischen die Cartons wurde ein Stück Pauspapier gelegt.

Nr. 3. Schirm von Ad. Krüss zusammen mit dem Photometergehäuse vor 2 Jahren bezogen. Derselbe bestand aus matt weissem, dünnem Schreibpapier mit kreisrundem Paraffinfleck. Die beiden Seiten des Fleckes hatten etwas verschiedenen Glanz.

Nr. 4. Desgleichen ein mir im Anfang dieses Jahres freundlichst von Hrn. Dr. H. Krüss gesandter Schirm aus mattem, ganz schwach graublauem Papier mit Paraffinfleck bestehend.

Nr. 5. Ein absichtlich auf beiden Seiten ungleich gemachter Schirm, bestehend aus einem Stück weissen Carton

mit kreisförmigem Auschnitt und einem einseitig darauf geklebten, nicht ausgeschnittenen Stück Pauspapier, welches auf der Aussenseite durch Einreiben mit Graphit schwach grau gefärbt war.

Nr. 6. Ein Schirm, dessen beide Seiten möglichst gleich gemacht wurden. Derselbe bestand aus zwei mit den gleichen Papierseiten nach aussen zusammengeklebten Stücken weissen Schreibpapieres mit kreisförmigem, nach dem Zusammenkleben gemachtem Ausschnitt. Auf beiden Seiten wurde je ein Stück Pauspapier, und zwar auch mit derselben Papierseite nach aussen geklebt und durch Pressung tadellos glatt und eben gemacht.

Nr. 7. Schirm aus zwei mit kreisförmigem Ausschnitt versehenen Stücken weissen Schreibpapieres, dazwischen Pauspapier. Alle drei Blätter waren miteinander verklebt und gut gepresst, und die Ränder der Ausschnitte wurden auf das Genaueste zur Deckung gebracht.

Nr. 8. Dieser Schirm war sammt dem dazu gehörigen Gehäuse durch Vermittelung des Hrn. Collegen Gscheidlen von dem hiesigen städtischen Gesundheitsamte entliehen. Der Schirm bestand hier aus geöltem Papier, und die sonst als Fleck auftretende Partie bestand aus einem horizontalen, durch weisse Farbe auf beiden Seiten hergestellten Streifen, welcher quer über den ganzen Schirm verlief. Bei diesem Schirme werden im Folgenden die gestrichenen Coëfficienten μ' τ' entsprechend der Festsetzung auf p. 678 oben auf den Schirm und $\mu\,\tau$ auf den Streifen bezogen werden.

In der folgenden Tabelle möge beispielsweise ein Satz von 10 Beobachtungen wiedergegeben werden. Die Columne 1 enthält die zehn directen Ablesungen r auf der Photometerbank, von der links stehenden Columne an gerechnet, Columne 2 die zugehörigen Distanzen $200 - r$. In der dritten Columne stehen die hieraus berechneten Werthe $\log r^2/(200 - r)^2 = \log E$. Die vierte Columne enthält die Fehler $\Delta \log E$. Aus den Werthen dieser Columne ist der mittlere Fehler nach der Formel $\Delta_m = \sqrt{\Delta^2/(n-1)}$ berechnet, wo n die Zahl der Beobachtungen, also hier $= 10$ ist. Aus dem mittleren Fehler $\Delta \log E$ ergibt sich dann der in den

früheren Formeln auftretende Werth $\Delta E/E$ durch Division mit dem Modul der Briggischen Logarithmen, und durch Multiplication mit 100 derselbe Werth in Procenten der gemessenen Grösse.

Tabelle 1.

4. Febr. 1887. Schirm Nr. 1.

Einstellungspunkt *M*.

	r	$200 - r$	$\log E(-10)$	$\Delta \log E$
	93,4	106,6	9,8852	+0,004
	93,4	106,6	9,8852	+0,004
	94,0	106,0	9,8957	+0,015
	93,4	106,6	9,8852	+0,004
	93,0	107,0	9,8782	−0,003
	92,6	107,4	9,8713	−0,010
	93,4	106,6	9,8852	+0,004
	92,4	107,6	9,8678	−0,013
	92,5	107,5	9,8695	−0,011
	93,5	106,5	9,8860	+0,006
Mittel	93,2		9,8810	

$\Delta_m \log E = 0{,}0090$

$\Delta E/E = 2{,}1$ Proc.

Für die ferneren Berechnungen kommen aus solchem Satze nur die beiden fettgedruckten Zahlen in Betracht. Zunächst mögen in folgender Tab. 2 alle auf die nämliche Weise erhaltenen Mittelwerthe r zusammengestellt sein. Dieselben befinden sich unter den Ueberschriften *L*, *M*, *R*, bezogen auf die drei charakteristischen Einstellungspunkte. Die Ueberschriften Vorderseite und Rückseite geben die Stellung des Beobachters an. Sämmtliche Beobachtungen an der Vorderseite sind von mir gemacht, mit Ausnahme der Beobachtung am Schirm Nr. 7, welche von Hrn. Collegen F. Auerbach ausgeführt wurde. Auf der Rückseite beobachtete nach erfolgter Umdrehung des Photometergehäuses Hr. Dr. Michalke. Aus je einem Werthe *M* und je zwei zusammengehörigen Werthen *L* und *R* wurde nach den gebräuchlichen Formeln, resp. (10) und (5) das Intensitätsverhältniss der beiden Gasflammen berechnet. Diese Werthe sind in den vier nächsten Columnen zusammengetragen. Endlich enthalten die beiden letzten Columnen die nach den richtigeren Formeln (11), resp. (6) berechneten Intensitäten.

Tabelle 2.

Datum	Schirm	*L*		*M*		*R*		berechnet *J* nach Gl. (10)		nach Gl. (5)		ber. Gl. (11)	c
		Vorders.	Rückseite	Vorders.	Rückseite	Vorders.	Rückseite	Vorders.	Rückseite	Vorders.	Rückseite	*M*	
4. Febr.	1	87,9	87,2	**93,2**	92,6	97,0	95,5	0,760	0,743	0,754	0,706	0,751	0
2. „	2	102,2	102,0	98,5	94,4	94,5	89,7	0,941	0,789	0,936	0,858	0,866	0
3. „	3	108,6	106,0	93,6	88,2	78,5	75,9	0,774	0,649	0,766	0,689	0,709	0
7. „	4	99,5	101,9	90,4	93,9	83,8	84,8	0,681	0,783	0,717	0,764	0,730	0
14. „	4	104,7	108,2	97,3	98,6	89,7	89,8	0,897	0,946	0,894	0,922	0,921	0
14. „	4	105,9	107,4	98,0	101,3	89,2	92,9	0,923	1,012	0,905	1,003	0,951	0
10. „	5	115,7	72,7	112,6	74,6	114,4	74,0	1,662	0,353	1,835	0,334	0,766	0
21. „	6	89,8	89,0	99,4	102,6	110,5	111,9	0,975	1,107	1,003	1,020	1,040	1
21. „	7	110,8	111,3	103,3	104,0	94,7	95,2	1,140	1,171	1,118	1,140	1,155	1
4. März	8	104,7	106,0	99,5	102,3	95,5	97,3	0,981	1,096	1,006	1,070	1,037	1

NB. Der in Col. 5 fettgedruckte erste Werth 93,2 ist der in Tab. 1 gewonnene.

Zu dieser Tabelle ist zunächst zu bemerken, dass die für die verschiedenen Schirme und an verschiedenen Tagen erhaltenen Intensitäten untereinander abweichen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Speisung der beiden Gasflammen durch verzweigte Gummischläuche erfolgte, deren relative Länge mehrmals geändert wurde. Ausserdem war auch die Oeffnung des gemeinsamen Hahnes von Tag zu Tag eine variable, was gleichfalls Aenderungen der relativen Helligkeit verursachte.

Man erkennt nun sofort, dass die nach den gebräuchlichen Formeln Gl. (10) und Gl. (5) berechneten Werthe sehr stark untereinander abweichen, während die nach Gl. (11) und (6) berechneten Werthe nur kleine Abweichungen besitzen. Diese letzteren erklären sich zum Theil noch dadurch, dass für ihre Berechnung die Einstellungen zweier Beobachter combinirt wurden, was namentlich wegen der Mitteleinstellung *M* kleine persönliche Differenzen mit sich bringt. Am auffallendsten ist der Unterschied der verschiedenen Berechnungsweisen natürlich beim Schirm Nr. 5, dem absichtlich

mit ungleichen Seiten hergestellten. Hier differiren die nach den gebräuchlichen Formeln berechneten Werthe um das Fünffache, besitzen also Fehler von 200—300 Proc., während die nach Gl. (11) und (6) berechneten Werthe nur noch um weniger als 3 Proc. voneinander abweichen.

Die folgende Tab. 3 enthält die mittelst des Milchglasplattenphotometers gefundenen Verhältnisszahlen der Grössen $\mu\,\tau$ ..... Die einzelnen Zahlen wurden aus 6—9 abwechselnd auf Schirm und Fleck gemachten Einstellungen berechnet. Zur Berechnung des Coëfficienten f nach der Formel Gl. (21_a) wurden die Mittelwerthe aus den Beobachtungen auf der rechten und linken Schirmseite gebildet, wie des Näheren aus den Ueberschriften ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Schirm	$a = \mu'/\mu$	$b = \tau'/\tau$	$c = \mu'/\tau$	$d = \tau'/\mu'$	$c\,b = \mu/\tau'$	$a_1 = \mu_1/\mu_1'$	$b_1 = \tau_1'/\tau_1$	$c_1 = \mu_1/\tau_1$	$d_1 = \tau_1'/\mu_1'$	$c_1 b_1 = \mu_1/\tau_1'$
1	1,71	3,48	(4,81)	(1,24)	1,38	1,57	3,58	(4,84)	(1,17)	1,35
2	4,54	>25	—	(2,33)	1,95	4,01	>25	—	—	1,61
3	1,94	1,71	(2,74)	(1,21)	1,60	1,83	1,86	(2,76)	1,23	(1,48)
4	1,93	3,51	(6,18)	1,10	—	1,84	3,31	(5,42)	1,13	—
5	3,23	9,83	26,34	1,21	—	1,39	8,16	8,55	1,33	—
6	1,75	10,76	(12,38)	1,52	—	1,66	10,97	(11,87)	1,53	—
7	3,76	6,47	(13,26)	1,83	—	3,26	6,01	(11,09)	1,77	—
8	1,38	2,66	4,94	0,74	—	1,43	2,72	5,36	0,72	—

Schirm	berechnete Mittelwerthe				ber. nach Gleichung (17)	(19)	(21_a)	$\frac{\tau'-\tau}{\mu-\mu'}$
	a	b	c	d	F	F_1	f	
1	1,64	3,53	4,82	1,20	2,81	3,14	1,34	1,24
2	4,32	—	—	—	1,28	1,33	0,71	0,65
3	1,88	1,78	2,75	1,22	3,47	3,66	1,77	0,54
4	1,89	3,41	5,80	1,11	2,47	2,62	1,32	0,84
5	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,70	10,86	12,12	1,52	2,44	2,62	0,95	1,84
7	3,51	6,24	12,17	1,80	1,54	1,62	0,87	0,56
8	1,41	2,69	5,15	0,73	4,22	3,90	1,92	1,20

Die eingeklammerten Zahlen sind berechnet.

Die letzte Columne in dieser Tabelle bezieht sich auf die Anmerkung p. 681. Diese Werthe charakterisiren den Schirm, insofern er ein positiver oder negativer ist. Im

ersteren Falle sind die Werthe $(\tau' - \tau)/(\mu - \mu') > 1$ im zweiten Falle < 1.

Man erkennt ferner die sehr grossen Verschiedenheiten, welche bei verschiedener Constructionsweise für die Grössen μ/μ' etc., sowie auch für die Empfindlichkeitscoëfficienten resultiren. Die letzteren sind den Werthen f und F reciprok, und es sind daher die Schirme mit kleinstem f oder F die besten.

Die Tab. 4 (p. 697) gibt eine Zusammenstellung der für die einzelnen Beobachtungsreihen gefundenen mittleren Fehler $\Delta E/E$, sowie der in Tab. 3 bereits aufgeführten Coëfficienten $F F_1 f$ und aus beiden Werthen berechnet nach Formel Gl. (16), (18) und (20) die Werthe der Unterschiedsschwellen Δq und ΔQ. Endlich sind aus den für die Einstellungspunkte L und R gesondert berechneten Werthen Δq und Δq_1 Mittelwerthe Δq und hieraus die Verhältnisse $\Delta Q/\Delta q$ berechnet.

Aus der Tabelle 4 müsste sich nun zunächst eine Relation zwischen den Empfindlichkeitscoëfficienten der einzelnen Schirme und den beobachteten mittleren Fehlern ergeben. Es müssten nämlich die Schirme mit kleinstem f, resp. F (also mit grösstem Empfindlichkeitscoëfficienten) die kleinsten mittleren Fehler aufweisen. Diese Beziehung ist indessen durch die Concurrenz mehrerer in unregelmässiger Weise einwirkender und der theoretischen Erörterung sich entziehender Umstände so sehr getrübt worden, dass sogar derjenige Schirm Nr. 8, welcher die ungünstigsten Coëfficienten besitzt, nur kleine mittlere Fehler gegeben hat. Man erkennt auch unmittelbar aus den Columnen Δq, Δq_1 und ΔQ, dass die hier verzeichneten Werthe, welche, abgesehen von rein individuellen und zeitlichen Schwankungen, einigermassen constant hätten ausfallen müssen, offenbar noch durch andere als die theoretisch in Betracht gezogenen Umstände beeinflusst sein müssen.

Ein solcher Umstand ist bereits früher (p. 686) erwähnt, nämlich die Inhomogenität des Grenzgebietes zwischen Schirm und Fleck. Dies war besonders bei dem Schirm Nr. 2 der Fall. Die Einstellungen L und R und etwas auch die Einstellung M wurden dadurch erschwert. Trotzdem hat dieser

Tabelle 4.

Datum	Schirm	Beobachter	*L*			*R*			Mittel	*M*			$\frac{\Delta Q}{\Delta q}$
			$\Delta E/E$ Proc.	F	Δq Proc.	$\Delta E/E$ Proc.	F_1	Δq_1 Proc.	Δq Proc.	$\Delta E/E$ Proc.	f	ΔQ Proc.	
4. Februar	1	*W*	2,5	2,81	0,89	2,8	3,14	0,89	0,89	**2,1**	1,34	1,49	1,67
4. „	„	*M*	3,5	„	1,25	2,1	„	0,67	0,96	2,1	„	1,49	1,55
2. „	2	*W*	2,7	1,28	2,12	2,2	1,33	1,65	1,88	2,3	0,71	3,26	1,74
2. „	„	*M*	2,4	„	1,88	3,1	„	2,33	2,10	1,1	„	1,56	0,74
3. „	3	*W*	4,1	3,47	1,18	3,5	3,36	1,04	1,11	1,4	1,77	0,79	0,71
3. „	„	*M*	2,1	„	0,61	3,1	„	0,92	0,76	1,6	„	0,90	1,18
7. „	4	*W*	3,7	2,47	1,49	2,3	2,62	0,88	1,18	2,6	1,32	1,97	1,67
7. „	„	*M*	2,3	„	0,93	4,1	„	1,56	1,24	2,0	„	1,52	1,21
14. „	„	*W*	4,5	„	1,82	4,7	„	1,79	1,80	2,7	„	2,05	1,14
14. „	„	*M*	1,8	„	1,73	2,8	„	1,07	0,90	3,1	„	2,35	2,61
14. „	„	*W*	3,0	„	1,21	2,3	„	0,88	1,04	2,1	„	1,59	1,53
14. „	„	*M*	2,3	„	0,93	2,2	„	0,84	0,88	1,9	„	1,44	1,64
21. „	6	*A*	—	—	—	—	—	—	—	0,8	0,95	0,84	—
21. „	„	*W*	1,6	2,44	0,65	2,8	2,62	1,07	0,86	2,4	„	2,53	2,94
21. „	„	*M*	2,2	„	0,90	1,4	„	0,53	0,71	2,4	„	2,53	3,56
21. „	7	*W*	2,5	1,54	1,62	2,0	1,62	1,23	1,42	1,0	0,87	1,16	0,82
21. „	„	*A*	3,5	„	2,29	1,7	„	1,05	1,67	0,8	„	0,93	0,56
4. März	8	*W*	1,9	4,22	0,45	1,9	3,90	0,49	0,47	1,4	1,92	0,73	1,56
4. „	„	*M*	1,2	„	0,28	1,7	„	0,44	0,36	1,9	„	0,99	2,75

Der fettgedruckte Werth 2,1 ist der in Tab. 1 berechnete.

Schirm keinen grossen mittleren Fehler gegeben, und zwar deswegen nicht, weil seine Empfindlichkeitscoëfficienten die günstigsten waren.

Ein zweiter Umstand könnte in der Grösse der Flecke gesucht werden. Dieselbe war jedoch bei allen Schirmen bis auf Nr. 4 und Nr. 8 die gleiche, nämlich 16 mm Durchmesser. Der Fleck auf Nr. 4 hatte 20 mm Durchmesser. Ich habe den Eindruck gewonnen, dass diese Grösse nicht so bequem für das Auge ist, als die kleinere von 16 mm, wenigstens nicht in dem von mir benutzten Photometergehäuse.

Von grösserem Belang ist jedenfalls ein dritter Umstand gewesen, welcher in derjenigen Beobachtungsmethode begründet ist, durch welche die mittleren Fehler gewonnen werden sollten. Fast alle Schirme besitzen minimale Inhomogenitäten der Helligkeit nicht blos im Grenzgebiete zwischen Fleck und Schirm, sondern auch auf den Flächen, namentlich des Fleckes. Auf solchen Stellen haftet der Blick während des Einstellens und Abschätzens beinahe unwillkürlich, und das der eigentlichen Abschätzung unterliegende Hauptkriterium gleicher Helligkeit, resp. gleicher Helligkeitscontraste wird erweitert und complicirt durch die gleichzeitigen mehr oder weniger bewusst gemachten Beobachtungen jener minimalen Flecke im Fleck. Wenngleich nun im Anfang einer Beobachtungsreihe unzweifelhaft das Hauptkriterium allein für die Einstellung entscheidend ist, so wird doch bei den folgenden Beobachtungen eine gewisse Unsicherheit, welche bei der letzten Feineinstellung jeder Beobachtung eintritt, oft dadurch entschieden werden, dass man in dem Wunsche, genau nach gleicher Methode und gleichen Kriterien einzustellen, mehr oder weniger bewusst wieder dieselben Nebenkriterien aufsucht. Im Grunde genommen würden diese letzteren, die ja auch nur aus Helligkeitsdifferenzen bestehen, wieder zu ähnlichem Messungsresultat führen. Allein es scheint, dass, je zahlreicher die verglichenen Flächenelemente sind, und jemehr sie an Helligkeit abgestuft sind, das Auge ein um so prägnanteres Bild der Helligkeitsverhältnisse der verglichenen Flächen gewinnt, was dann bei der schnell wiederholten Einstellung leichter wieder aufzu-

finden ist. Diese Auffassung scheint mir besonders unterstützt zu werden durch die auffallend kleinen Fehler des Schirmes Nr. 8. Der querüber verlaufende Streifen verschwand in den Einstellungen L und R niemals ganz auf seiner ganzen Länge. Man musste sich deswegen schon bei der ersten Beobachtung entscheiden, welche Stelle man bei der richtigen Einstellung verschwinden lassen wollte. Selbstverständlich behält man nun während 10 in circa 6 Minuten gemachten Einstellungen das so gewonnene Bild im Gedächtniss und bemüht sich dasselbe bei jeder neuen Einstellung möglichst genau zu reproduciren. Der einfache psychische Vorgang der blossen Abschätzung zweier gleich heller oder gleich contrastirender Flächen wird durch diese Verhältnisse jedenfalls complicirt und der so beobachtete mittlere Fehler ist nicht mehr völlig identisch mit dem in den Gleichungen (16) und (20) auftretenden Werthe $\Delta E/E$. Es wäre dies vielleicht zu vermeiden gewesen, wenn nicht 10 Einstellungen L hintereinander, dann zehn solche M etc. beobachtet wären, sondern in der Reihenfolge L, M, R und dies zehnmal wiederholt eingestellt wäre. Da sich diese Erwägungen erst nach Abschluss der Beobachtungen herausstellten, so hätte eine Ausschliessung der störenden Umstände nur durch Wiederholung aller Beobachtungen bewirkt werden können.

Die in Tab. 4 aufgeführten psychophysischen Maassbestimmungen $\Delta Q/\Delta q$ verlieren deswegen gleichfalls an Sicherheit.

Tabelle 5.

Schirm	Δq %		ΔQ %		$\Delta Q/\Delta q$	
	W	M	W	M	W	M
1	0,89	0,96	1,49	1,49	1,67	1,55
2	1,88	2,10	3,26	1,56	1,74	0,74
3	1,11	0,76	0,79	0,90	0,71	1,18
4	1,18	1,24	1,97	1,52	1,67	1,21
„	1,80	0,90	2,05	2,35	1,14	2,61
„	1,04	0,88	1,59	1,44	1,53	1,64
6	0,86	0,71	2,53	2,53	2,94	3,56
7	1,42	—	1,16	—	0,82	—
8	0,47	0,36	0,73	0,99	1,56	2,75
	1,18	1,11	1,73	1,60	1,53	1,90
					1,71	

Wenn man indessen nach den Beobachtern getrennt die Mittel aus sämmtlichen Werthen Δq, ΔQ und $\Delta Q/\Delta q$ nimmt, so zeigt sich wenigstens zwischen den Beobachtern Weber und Michalke leidlich gute Uebereinstimmung, wie aus der vorstehenden Tab. 5 zu entnehmen ist.

Hiernach würde sich also beim Bunsen'schen Photometer die Unterschiedsempfindlichkeit für Helligkeitscontraste zu derjenigen gleicher Helligkeiten verhalten wie 1,71 : 1.

Die Resultate der angestellten Versuche sind sonach:

1. Bei Benutzung des Bunsen'schen Photometers muss, mit Ausnahme der auf reiner Substitution beruhenden Beobachtungsmethoden, eine Vertauschung der Schirmseiten (event. Vertauschung der verglichenen Flammen oder Umkehr des Photometergehäuses) vorgenommen werden, falls nicht beide Schirmseiten genau gleich beschaffen sind. Letzteres ist in der Regel bei den in der Praxis angewandten Schirmsorten nicht der Fall.

2. Durch directe Bestimmung der Reflexions- und Transmissionscoëfficienten des Schirmes lassen sich die Empfindlichkeitscoëfficienten des Bunsen'schen Photometers ermitteln. Die reciproken Werthe derselben übersteigen bei den in der Praxis gebräuchlichen Schirmsorten den theoretisch möglichen kleinsten Werth um das Zwei- bis Vierfache. Dieselben sind einer beträchtlichen Reduction fähig.

3. Die Beobachtung der drei Einstellungspunkte $L\,M\,R$ nebst der empirischen Bestimmung der Empfindlichkeitscoëfficienten lässt zwar eine Auswerthung des psychophysischen Verhältnisses zwischen den Unterschiedsempfindlichkeiten von Helligkeitscontrasten und gleichen Helligkeiten zu, erfordert jedoch eine in den vorstehenden Versuchen nicht gemachte Berücksichtigung gewisser störender Nebeneinflüsse, welche sich bei schneller Aufeinanderfolge der einzelnen Beobachtungen geltend machen.

Breslau, 15. April 1887.

X. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Beryll und Bergkrystall;* *von W. Voigt.*

(Aus Nr. 3 des Jahrgangs 1886 der Gött. Nachr. auszugsweise mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 14—15.)

(Fortsetzung von p. 501.)

2. Beobachtungen am Bergkrystall.

Die Formen des Quarzes gehören der trapezoëdrischen Tetartoëdrie an. Für dieselben ist die Existenz einer zweiseitigen dreizähligen Symmetrieaxe charakteristisch, alle übrigen Eigenschaften folgen aus dieser. Demgemäss gewinnt das elastische Potential dieselbe Form, wie für das rhomboëdrische holoëdrische System, und sind die im Vorstehenden abgeleiteten Formeln anzuwenden. Dass die elastischen Verhältnisse des Bergkrystalles die der rhomboëdrischen Krystallform entsprechende Unsymmetrie zeigen, ist bereits durch die Beobachtungen F. Savart's[1]) über die Klangfiguren auf Kreisscheiben, die aus diesem Material geschnitten waren, gezeigt worden.

Für meine Beobachtungen standen mir zunächst Stäbchen zur Verfügung, welche vor Jahren von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. gefertigt und mir von dem Hrn. Besteller überlassen worden waren. Diese sind im Folgenden mit Nr. 1—14 bezeichnet; von ihnen gehört:

Nr.	5—8	der Gattung	(0^0) an,
Nr.	1—3	„ „	(90^0 A I),
Nr.	9—11	„ „	(90^0 A II),
Nr.	12—14	„ „	(45^0).

Nr. 4 fehlt. Hierbei bezeichnet, wie oben gesagt, die Anzahl Grade den Neigungswinkel der Längsrichtung gegen die Krystallaxe, die Bezeichnung A deutet an, dass die Breitenrichtung normal zur Krystallaxe liegt, der Zusatz I oder II, ob die Längsrichtung senkrecht zu einer Symmetrieebene

1) F. Savart, Pogg. Ann. 16. p. 206. 1829.

des rhomboëdrischen Systems oder aber ihr parallel ist. Bei der letzten Gattung (45°) war nicht angegeben, in welcher Meridianebene die Längsrichtung orientirt war; die Beobachtung hat gezeigt, dass dies entsprechend der Bezeichnung (−45°) stattfand, d. h. die Längsrichtung nahe senkrecht zu einer Rhomboëderfläche $-R$ gestanden hat.

Dieses System Stäbchen genügte noch nicht zur Bestimmung aller Constanten und zur Prüfung der im Vorstehenden entwickelten Formeln. Ich habe daher durch Dr. Steeg und Reuter aus einem schönen grossen Krystall noch die folgenden 14 Stäbchen herstellen lassen:

Nr. 15—17	zur	Gattung	(90° A I).
Nr. 18—20	„	„	(90° B I).
Nr. 21—24	„	„	(− 45°),
Nr. 25—28	„	„	(+ 45°).

Diese Stäbchen waren vorzüglich geschliffen und polirt, aber leider nicht sehr genau orientirt, was die Beobachtungen und Berechnungen unbequem complicirt hat. Der Krystall hatte nämlich nicht genau parallele Säulenflächen, und die optische Untersuchung zeigte, dass dem entsprechend die optische Axe im Inneren des Krystalles von Stelle zu Stelle ihre Richtung ein wenig änderte. Eine grössere Zahl von Stäbchen ist dann, um die theoretischen Resultate des vorhergehenden Abschnittes anwenden und prüfen zu können, von Voigt und Hochgesang in Göttingen auf geringere Dicke abgeschliffen worden; in dieser zweiten Gestalt sind die Stäbchen durch den oberen Index neben ihrer ursprünglichen Bezeichnung (z. B. also durch 0° Nr. 5') unterschieden. Ihre Politur lässt theilweise zu wünschen übrig.

Die optische Untersuchung ergab vollständige Gleichartigkeit der Substanz, wie dies sich ja bei den Krystallen aus brasilianischem Geschiebe — und solche boten das Material — in ausgezeichneter Weise zu finden pflegt. Die Stäbchen Nr. 15—28 sind aus einem linksdrehenden Krystall geschnitten; ebenso zeigten linke Drehung Nr. 1—3, 9—14; es ist daher höchst wahrscheinlich, dass auch Nr. 5—8, die sich in dieser Hinsicht nicht wohl prüfen liessen, da sie mit

der Längsrichtung parallel der Axe liegen, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Die Resultate der Beobachtungen sind im Folgenden für Bergkrystall in derselben Weise mitgetheilt wie früher für Beryll. Die bei der Berechnung der Constanten einzuführenden Dimensionen der Prismen sind an die Spitze gestellt, die Länge L in Millimetern, die Breite B und Dicke D in Theilen des Sphärometers ($= 1/992{,}7$ mm), und der Abstand A zwischen Spiegel und Scala in Millimetern, die Belastung P in Grammen, die Beobachtungstemperatur ϑ in Celsiusgraden zugefügt.

Biegungen.

Die Stäbchen Nr. 1 — 14 sind mit demselben Apparat beobachtet, wie die aus Beryll gefertigten, die angegebenen Werthe setzen also 0,000 249 mm als Einheit voraus. Für die neuen Stäbchen Nr. 15—28 war der Apparat etwas geändert, sodass seine Constante nunmehr 0,000 235 9 mm betrug.[1]) Nachträglich ist dann noch eine Reihe alter Stäbchen zur Controle mit dem neu eingerichteten Apparate beobachtet worden. Zur Unterscheidung sind die Mittelwerthe für η mit dem Index a oder n versehen.

Die Berechnung nach Formel (30) gibt den Werth E des Dehnungscoëfficienten für die Richtung, in welcher die Längsaxe des betreffenden Prismas gegen die Krystallaxen orientirt ist, da aber die verschiedenen unter derselben Bezeichnung zusammengefassten Stäbchen verschiedene Abweichungen von den vorgeschriebenen Richtungen besitzen und diese — ungleich dem oben gezeigten Verhalten hexagonaler Krystalle — bei rhomboëdrischen Krystallen bedeutenden Einfluss üben, so sind die direct berechneten Resultate zunächst im allgemeinen noch nicht vergleichbar.

0° Nr. 5. $L = 54{,}4$, $B = 4659$, $D = 784{,}7$, $P = 56$, $\vartheta = 17{,}5$, $\eta' = 2{,}7$.
$\eta_a = 385{,}0$ $E = 10\,230\,000$.
$L = 52{,}2$[2]), $P = 100$, $\vartheta = 18{,}6$, $\eta' = 2{,}6$.
$\eta_n = 632{,}0$ $E = 10\,280\,000$.

1) Dabei waren die messingenen Lagerschneiden durch solche aus hartem Stahl ersetzt, um die Eindrückung zu verringern.

2) Bei dieser und der Beob. Nr. 8 $L = 52{,}2$ war die Belastung zufällig um

Nr. 6. $L = 54{,}4$, $B = 4732$, $D = 791{,}2$, $P = 56$, $\vartheta = 18{,}1$, $\eta' = 2{,}7$.
$\eta_a = 365{,}6$ $E = 10\,360\,000$.
Nr. 7. $L = 54{,}4$, $B = 5124{,}5$, $D = 810{,}8$, $P = 56$, $\vartheta = 16{,}4$, $\eta' = 2{,}5$.
$\eta_a = 315{,}1$ $E = 10\,800\,000$.
Nr. 8. $L = 54{,}4$, $B = 4667$, $D = 807{,}5$, $P = 56$, $\vartheta = 16{,}7$, $\eta' = 2{,}7$.
$\eta_a = 350{,}6$ $E = 10\,280\,000$.
$L = 52{,}2$, $P = 100$, $\vartheta = 18{,}1$, $\eta' = 2{,}6$.
$\eta_n = 578{,}2$ $E = 10\,290\,000$.
Nr. 6'. $L = 56{,}2$, $B = 4732$, $D = 465{,}0$, $P = 20$, $\vartheta = 16{,}4$, $\eta' = 0{,}5$.
$\eta_n = 743{,}0$ $E = 10\,340\,000$.
Nr. 7'. $L = 56{,}2$, $B = 5124{,}5$, $D = 468{,}0$, $P = 20$, $\vartheta = 16{,}2$, $\eta' = 0{,}5$.
$\eta_n = 673{,}0$ $E = 10\,350\,000$.

Die Formel (29) für den Dehnungscoëfficienten E zeigt, dass für eine unendlich kleine Abweichung der Längsaxe des Prismas aus der krystallographischen Hauptaxe $\delta E = 0$, d. h. zweiter Ordnung unendlich klein ist. Die Abweichungen der beobachteten Prismen von der vorgeschriebenen Richtung sind demnach bei der Gattung (0^0) ohne merklichen Einfluss auf den Werth von E und E; man erhält daher unmittelbar das

Gesammtmittel $E_0 = 10\,304\,000$, $E_0 = 9{,}705 \cdot 10^{-8}$
Wahrscheinlicher Fehler ± 10000, $\pm 0{,}009$,

-45^0 Nr. 21. $L = 66{,}2$, $B = 5963$, $D = 853{,}5$, $P = 100$, $\vartheta = 17{,}4$, $\eta' = 2{,}8$.
$\eta_n = 620{,}7$ $E = 13\,040\,000$.
Nr. 22. $L = 62{,}2$, $B = 5962$, $D = 846{,}7$, $P = 100$, $\vartheta = 17{,}2$, $\eta' = 2{,}6$.
$\eta_n = 523{,}7$ $E = 13\,130\,000$.
Nr. 23. $L = 62{,}2$, $B = 5964$, $D = 850{,}1$, $P = 100$, $\vartheta = 17{,}2$, $\eta' = 2{,}6$.
$\eta_n = 518{,}3$ $E = 13\,110\,000$.
Nr. 24. $L = 58{,}2$, $B = 5967$, $D = 847{,}5$, $P = 100$, $\vartheta = 17{,}4$, $\eta' = 2{,}6$.
$\eta_n = 429.5$ $E = 13\,080\,000$.

Weicht die Richtung der Längsaxe von der vorausgesetzten Lage: in der krystallographischen Symmetrieebene um -45^0 gegen die Hauptaxe geneigt (d. h. $\gamma = -\beta = 1\sqrt{2}$, $\alpha = 0$) um $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ ab, so ergibt sich dadurch eine Aenderung des Dehnungscoëfficienten E nach (29):

$$(\delta E)_{-45} = \sqrt{2}\,(s_{33} - s_{14} - s_{11})\,\delta\gamma,$$

1 mm von der Mitte angebracht. Demgemäss ist, wie die Theorie ergibt, bei der Berechnung E um 0,0045 seines Werthes nach Formel (31) verkleinert worden.

oder falls man $\gamma = \cos(45^0 + \delta\varphi)$ setzt:

$$(\delta E)_{-45} = + (s_{33} - s_{14} - s_{11})\,\delta\varphi.$$

Die Abweichung aus der Meridianebene ist also ohne Einfluss.

Vorläufige Bestimmungen ergaben beim Bergkrystall hierfür:

$$(\delta E)_{-45} = - 0{,}89 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi,$$

also da $E = 1/E$ und E nahe $= 13{,}0 \cdot 10^6$ ist:

$$(\delta E)_{-45} = + 1{,}52 \cdot 10^{+6} \cdot \delta\varphi;$$

es ändert also eine Abweichung um einen Grad E nur etwa um 0,002 seines Werthes. Die mittlere Abweichung der obigen Stäbchen fand sich nach Messungen von Dr. Hennig und mir $+1{,}5^0$, es ist also, um die Werthe E auf -45^0 zu reduciren, bei allen $0{,}04 \cdot 10^6$ abzuziehen. So findet sich für:

	Nr. 21 $E = 13\,000\,000$,	
	22 $= 13\,090\,000$,	
	23 $= 13\,070\,000$,	
	24 $= 13\,040\,000$,	
	Gesammtmittel $E_{-45} = 13\,050\,000$,	$E_{-45} = 7{,}668 \cdot 10^{-8}$
	wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 9000,	$\pm$ 0,0055.
$+45^0$	Nr. 25. $L = 50{,}2$, $B = 5999$, $D = 845{,}3$, $P = 100$, $\eta_n = 424{,}0$	$\vartheta = 17{,}8$, $\eta' = 2{,}6$. $E = 8\,520\,000$.
	Nr. 26. $L = 52{,}2$, $B = 6000$, $D = 840{,}7$, $P = 100$, $\eta_n = 484{,}2$	$\vartheta = 18{,}0$, $\eta' = 2{,}6$. $E = 8\,520\,000$.
	Nr. 27. $L = 52{,}2$, $B = 6000$, $D = 842{,}5$, $P = 100$, $\eta_n = 481{,}3$	$\vartheta = 16{,}8$, $\eta' = 2{,}6$. $E = 8\,520\,000$.
	Nr. 28. $L = 48{,}2$, $B = 6002$, $D = 842{,}3$, $P = 100$, $\eta_n = 378{,}6$	$\vartheta = 17{,}0$, $\eta' = 2{,}6$. $E = 8\,540\,000$.

Für die Gattung $(+45^0)$ ergibt Formel (29) die einer Abweichung $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ von der vorgeschriebenen Orientirung ($\gamma = \beta = 1/\sqrt{2}$, $\alpha = 0$) des Prismas entsprechende Aenderung von E:

$$\delta E = \sqrt{2}\,(s_{33} + s_{14} - s_{11})\,\delta\gamma,$$

oder wenn man setzt:

$\gamma = \cos(45^0 + \delta\varphi)$, $\gamma = -(s_{33} + s_{14} - s_{11})\,\delta\varphi$, $= +7{,}26 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi$,

also, da $E = 1/E$ und E nahe $= 8{,}5 \cdot 10^6$ ist:

$$\delta E = - 5{,}11 \cdot 10^6 \cdot \delta\varphi.$$

Für die obigen Stäbchen Nr. 25 — 28 gab sich die Abweichung der Längsaxe von $+45^0$ durch eine grosse Anzahl von Messungen im Mittel gleich $-1{,}4^0$, es ist also von allen oben angegebenen Zahlen $0{,}12 \cdot 10^6$ in Abzug zu bringen, um den -45^0 entsprechenden Werth zu erhalten.

Hiernach wird für:

Nr. 25	$E' = 8\,400\,000$,	
26	$= 8\,400\,000$,	
27	$= 8\,400\,000$,	
28	$= 8\,420\,000$,	
Gesammtmittel	$E_{+45} = 8\,405\,000$,	$E_{+45} = 11{,}898$
wahrscheinlicher Fehler	± 4000,	$\pm 0{,}006$.

Der grosse Einfluss der Lage der Längsaxe bei dieser Gattung macht sie zur Bestimmung der Elasticitätsconstanten weniger geeignet; bei einer Wiederholung wird man statt ihrer passend eine Richtung benutzen, in welcher E ein Maximum oder Minimum erreicht. Die hier vorliegenden Bestimmungen gestatten ihre Berechnung.

Die mit der Marke (45^0) überkommenen Stäbchen Nr. 12 bis 14 lieferten resp.

45^0 Nr. 12. $L=54{,}4$, $B=5443$, $D=776{,}3$, $P=56$, $\vartheta=16{,}8$, $\eta'=10{,}3$.
$\eta_a = 277{,}0$, $E = 12\,950\,000$.

Nr. 13. $L=50{,}4$, $B=4504$, $D=816{,}4$, $P=56$, $\vartheta=17{,}9$, $\eta'=10{,}8$.
$\eta_a = 227{,}4$, $E = 13\,180\,000$.

Nr. 14. $L=54{,}4$, $B=4497$, $D=822{,}5$, $P=56$, $\vartheta=18{,}3$, $\eta'=10{,}8$.
$\eta_a = 277{,}5$, $E = 13\,160\,000$.

Die optische Untersuchung ergab bei Nr. 12 die Abweichung $\delta\varphi = -1{,}5^0$, bei Nr. 13 und 14 $\delta\varphi = +1^0$, der mittlere Werth der obigen Zahlen für $E = 1\,309\,000$ müsste also nahe für 45^0 gelten. Man bemerkt, dass er dem oben für die Gattung (-45^0) erhaltenen sehr nahe kommt; doch war bei den Beobachtungen der Apparat nicht ganz in Ordnung und die Grösse der Eindrückung der Lagerschneiden nur zu schätzen. Ich werde die erhaltenen drei Werthe für Nr. 12—14 daher von der Berechnung der Constanten ausschliessen.

90^0 A I. Nr. 1. $L=54{,}4$, $B=5446$, $D=850{,}4$, $P=56{,}0$, $\vartheta=18{,}5$, $\eta'=2{,}3$.
$\eta_a = 338{,}6$ $E = 7\,810\,000$.

Nr. 2. $L=54{,}4$, $B=5438$, $D=876{,}0$, $P=56{,}0$, $\vartheta=17{,}9$, $\eta'=2{,}3$.
$\eta_a = 310{,}3$ $E = 7\,810\,000$.

Nr. 8. $L=54{,}4$, $B=5460$, $D=844{,}5$, $P=56{,}0$, $\vartheta=18{,}3$, $\eta'=2{,}3$.
$\eta_a=341{,}9$ $E=7\,870\,000$.
$L=50{,}2$, $P=100$, $\vartheta=17{,}4$, $\eta'=2{,}6$.
$\eta_n=505{,}0$ $E=7\,880\,000$.

Nr. 15. $L=50{,}2$, $B=6002$, $D=842{,}8$, $\vartheta=16{,}6$, $\eta'=2{,}6$.
$\eta_n=462{,}2$ $E=7\,880\,000$.
$L=52{,}2$[1]), $P=100$, $\vartheta=16{,}8$.
$\eta_n=516{,}6$ $E=7\,880\,000$.

90° A II. Nr. 9. $L=52{,}4$, $B=5069$, $D=859{,}1$, $P=56$, $\vartheta=16{,}0$, $\eta'=2{,}5$.
$\eta_a=312{,}3$ $E=7\,890\,000$.
$L=50{,}2$, $P=100$, $\vartheta=17$, $\eta'=2{,}6$.
$\eta_n=513{,}3$ $E=7\,930\,000$.

Nr. 10. $L=52{,}4$, $B=5090$, $D=877{,}8$, $P=56$, $\vartheta=16{,}8$, $\eta'=2{,}5$.
$\eta_a=287{,}9$ $E=8\,020\,000$.
$L=50{,}2$, $P=100$, $\vartheta=17{,}2$, $\eta'=2{,}6$.
$\eta_n=475{,}8$ $E=8\,010\,000$.

Nr. 11. $L=54{,}4$, $B=5118$, $D=821{,}0$, $P=56$, $\vartheta=16{,}0$, $\eta'=10{,}8$.[2])
$\eta_a=401{,}3$ $E=7\,950\,000$.

90° B I. Nr. 18. $L=48{,}2$, $B=6022$, $D=846{,}6$, $P=100$, $\vartheta=16{,}4$, $\eta'=2{,}6$.
$\eta_n=404{,}5$ $E=7\,840\,000$.

Diese Werthe sind nun zunächst durch Correction wegen der Abweichung der Stäbchen von der vorgeschriebenen Orientirung vergleichbar zu machen. Formel (29) ergibt für die Gattung:

$$\begin{aligned} &90^\circ\text{ A I. } (\alpha = \beta_1 = \gamma_2 = 1), && \delta E = 0,\\ \text{für } &90^\circ\text{ A II. } (\alpha_1 = \beta' = \gamma_2 = 1), && \delta E = -2 s_{14}\delta\gamma,\\ \text{für } &90^\circ\text{ B I. } (\alpha = \beta_2 = \gamma_1 = 1), && \delta E = 0. \end{aligned}$$

Die Stäbchen der ersten und letzten Gattung sind also für die Bestimmung von E am günstigsten.

Für (90° A II.) erhält man, wenn man $\gamma = \cos\varphi$ setzt, unter Rücksicht auf den durch vorläufige Bestimmung erhaltenen Werth:

$$\begin{aligned} s_{14} &= -4{,}24 \,.\, 10^{-8}\\ \delta E &= -8{,}48 \,.\, 10^{-8} \,.\, \delta\varphi, \end{aligned}$$

1) Um 1 mm vom Mittelpunkt belastet, demgemäss corrigirt.

2) Wie sich nachträglich herausstellte, waren die Lagerschneiden bei dieser Beobachtung lose, die deshalb nothwendige Correction ist in η enthalten und nur näherungsweise richtig. Eine Wiederholung der Beobachtung war nicht möglich, da das Stäbchen bei Entdeckung des Fehlers schon dünner geschliffen war.

also da $E = 1/\mathrm{E}$ und E nahe $= 7{,}85 \cdot 10^6$ ist:

$$\delta E = + 5{,}20 \cdot 10^6 \cdot \delta\varphi .$$

Die optische Untersuchung liess für $\delta\varphi$ die folgenden absoluten Werthe erkennen:

für Nr. 9 $\delta\varphi = 1^0$, Nr. 10 $\delta\varphi = 1{,}5^0$, Nr. 11 $\delta\varphi = 1^0$.

In welchem Sinne diese Abweichungen lagen, war nicht mehr festzustellen, die vorstehenden Werthe E für (90^0 A I.) und (90^0 B I.) lassen aber erkennen, dass sie positiv zu rechnen sein werden. Die Correctionen würden demgemäss sein:

für Nr. 9 $\delta E = - 0{,}09 \cdot 10^6$, Nr. 10 $\delta E = - 0{,}14 \cdot 10^6$,
Nr. 11 $\delta E = - 0{,}09 \cdot 10^6$.

Hiernach erhält man schliesslich die folgende Zusammenstellung:

	Nr.							
	1	2	3		15			
90^0 A I. $10^{-4} E =$	781	781	787	788	788	788		
	Nr. 9		10		11		18	
90^0 A II. $10^{-4} E =$	780	784	788	787	786	90^0 B I.	784	

Gesammtmittel $E = 785{,}3$, $\mathrm{E} = 12{,}734 \cdot 10^{-8}$
wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 7000, $\pm 0{,}011$.

Die Uebereinstimmung der unter verschiedenen Umständen an demselben Stäbchen gefundenen Werthe zeigt, dass die Ursachen der Abweichungen hauptsächlich in den Dimensionsbestimmungen und in Inhomogenitäten der Substanz zu suchen sind, nicht in den Biegungsbeobachtungen.

Die Gleichheit der Werthe von E für die drei Gattungen (90^0 A I.), (90^0 A II.) und (90^0 B I.) gibt eine Bestätigung der Theorie (s. hierzu Formel 37).

Anmerkung. Der Ueberblick über die Werthe von ϱ_1 und ϱ_2 in den verschiedenen Beobachtungstafeln ergibt, dass die Reibung in den Axen bei den letzten (durch η_n charakterisirten) Beobachtungen bedeutend grösser war, als bei den früheren (mit η_a bezeichneten); sie war in der That während der Benutzung des Apparates stetig gestiegen. Es sind deshalb für weitere Beobachtungen Abänderungen des Apparates begonnen, um die gleitende Reibung durch rollende zu ersetzen; dieser naheliegende Ausweg bietet nur deshalb Schwierigkeiten, weil dadurch die Stabilität der äusserst leichten

drehbaren Theile ganz minimal wird, und dem durch besondere Maassregeln begegnet werden muss.

Drillungen:

0° Nr. 5. $L = 40{,}2$, $B = 4664{,}$ $D = 784{,}5$, $E = 5163$, $\vartheta = 18$.
$\sigma_{20} = 88{,}55$.

0° Nr. 6. $L = 41{,}18$, $B = 4733$, $D = 791{,}5$, $E = 5163$, $\vartheta = 16{,}7$.
$\sigma_{20} = 86{,}35$.

0° Nr. 7. $L = 41{,}3$, $B = 5127$, $D = 811{,}0$, $E = 5163$, $\vartheta = ?$
$\sigma_{20} = 75{,}30$.

0° Nr. 8. $L = 30{,}68$, $B = 4671$, $D = 807{,}9$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}5$.
$\sigma_{20} = 79{,}80$.

0° Nr. 5′. $L = 41{,}95$, $B = 466{,}4$, $D = 480{,}9$, $E = 5163$, $\vartheta = 17$.
$\sigma_5 = 95{,}35$.

0° Nr. 6′. $L = 41{,}45$, $B = 4735$, $D = 466{,}4$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}8$.
$\sigma_5 = 101{,}5$.

0° Nr. 7′. $L = 42{,}55$, $B = 5127$, $D = 467{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 18{,}2$.
$\sigma_5 = 96{,}30$.

Diese Beobachtungen sind nun nach Formel (33) zur Berechnung der beiden Unbekannten T und f zu benutzen. Wir bilden aus:

$$\tau = \frac{3NLT}{D^3B} - \frac{D}{B} f\tau \tag{49}$$

die Hauptgleichungen, indem wir die vier auf die Stäbchen Nr. 5, 6, 7, 8 und die drei auf Nr. 5′, 6′, 7′ bezüglichen Formeln addiren. Freilich ist dabei die verschiedene Abweichung der Orientirungen der Stäbchen von der vorausgesetzten nicht berücksichtigt; dieselbe lässt sich hier aber auch nur unvollkommen in Rechnung ziehen, da der Meridian, in welchem die Längsaxen aus der Krystallaxe abweichen, und die Orientirungen der Nebenaxen an den Stäbchen durch directe Beobachtung nachträglich nicht bestimmbar sind.

Die Rechnung ergibt:

$$T = 20{,}08 \cdot 10^{-8}, \quad T = 4\,978\,000, \quad f = 0{,}6345,$$

und wenn man rückwärts den erhaltenen Werth f in die Gleichung (33) einsetzt, finden sich die Werthe:

Nr. 5	6	7	8	5′	6′	7′
T = 20,09	19,95	20,33	20,00	19,97	19,99	20,29.

Die Uebereinstimmung ist sehr bedeutend; dass Nr. 7 und das daraus durch Dünnerschleifen erhaltene Nr. 7′ einen

übereinstimmend grossen Werth ergibt, zeigt, dass diese Abweichungen nicht in Beobachtungsfehlern, sondern in mangelhafter Orientirung der Prismen begründet sind.

Es ist bemerkenswerth, dass der Werth von f demjenigen sehr nahe liegt, der sich für dieselbe Gattung Stäbchen bei dem hexagonalen System ergibt, wo rings um die Hauptaxe vollkommene Symmetrie stattfindet; die Theorie gibt dort $f = -0{,}636$. Hiernach kann man wenigstens beim Bergkrystall für die Torsion eines Prismas um die krystallographische Hauptaxe die einfache Formel (10) für $T = T'$ anwenden, wie sie auch für unkrystallinische Medien gilt. Es wäre ein bedeutender Vortheil, wenn sich dies allgemein bei rhomboëdrischen Krystallen bewähren sollte.

Der erhaltene Werth von T_0 und T_0 ist nun noch so weit als möglich wegen der Orientirung der benutzten Prismen zu corrigiren, was nicht mit Strenge ausführbar ist, da, wie gesagt, die Orientirung sich auf optischem Wege nur ungenügend bestimmen liess. Die Formel (32) für T ergibt für die Gattung (0^0), d. h. für:

$$\gamma = 1, \quad \alpha = \beta = \gamma_1 = \gamma_2 = 0,$$

allgemein:

$$\delta T_0 = 4 s_{14} (\beta_1 (3 \alpha_1 \delta\alpha - \beta_1 \delta\beta) - \beta_2 \delta\gamma_2).$$

Nach der Herstellungsart war anzunehmen, dass entweder die Schmalseite oder die Breitseite in der krystallographischen Symmetrieebene gelegen hat, d. h. entweder:

$\beta_2 = \alpha_1 = 1$, $\beta_1 = \alpha_2 = 0$ war, also: $\delta T_0 = -4 s_{14} \delta\gamma_2$

oder:

$\beta_1 = \alpha_2 = 1$, $\beta_2 = \alpha_1 = 0$, also: $\delta T_0 = -4 s_{14} \delta\beta$.

γ_2 ist der Cosinus des Winkels zwischen der kleineren Querdimension und Z Axe, $\delta\gamma_2$ ist daher bei der ersten Annahme der Winkel $\delta\psi$, welchen die Polarisationsebene des ordentlichen Strahles, der parallel der Breite durch das Prisma geht, mit der Längskante einschliesst. β ist der Cosinus des Winkels zwischen Längs- und Y-Axe, $\delta\beta$ also bei der zweiten Annahme der Winkel $\delta\varphi$, welchen die Polarisationsebene des ordentlichen Strahles, welcher parallel der Dicke durch das Stäbchen geht, mit der Längskante einschliesst.

Die optische Prüfung ergab, natürlich nur dem absoluten Werthe nach, $\delta\varphi$ für alle Stäbchen nahe gleich 1°, $\delta\psi$ ebenso gross, nur für Nr. 7, resp. 7′ etwa 2,2°. Hält man hiermit zusammen, dass Nr. 7 und 7′ auffällig abweichende Werthe ergeben haben, so kann man mit einer ziemlichen Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Schmalseite der Stäbchen in der Symmetrieebene gelegen hat, und auch dass die Correction mit negativem Vorzeichen anzubringen ist.

Hierdurch würde man erhalten, da s_{14} etwa $= -4{,}24.10^{-8}$ ist, für:

Nr. 5	6	7	8	5′	6′	7′
T = 19,80	19,76	19,69	19,71	19,68	19,65	19,69.

Im Mittel $T_0 = 19{,}70 . 10^{-8}$, $T_0 = 5\,076\,000$.

90° A I. Nr. 1. $L = 42{,}1$, $B = 5448$, $D = 850{,}2$, $E = 5176$, $\vartheta = 16{,}5$. $\sigma_{20} = 87{,}40$.

90° A I. Nr. 2. $L = 39{,}52$, $B = 5442$, $D = 875{,}4$, $E = 5176$, $\vartheta = 17{,}5$. $\sigma_{20} = 76{,}00$.

90° A I. Nr. 3. $L = 37{,}25$, $B = 5453$, $D = 844{,}1$, $E = 5176$, $\vartheta = 17{,}0$. $\sigma_{20} = 74{,}40$.

90° A I. Nr. 1′. $L = 33{,}25$, $B = 5449$, $D = 465{,}2$, $E = 5163$, $\vartheta = 17$. $\sigma_5 = 102{,}2$.

90° A I. Nr. 2′. $L = 41{,}00$[1]), $B = 5442$, $D = 470{,}6$, $E = 5163$, $\vartheta = 18$. $\sigma_5 = 120{,}2$.

Diese Beobachtungen wollen wir bei der Berechnung zusammenfassen, da die Stäbchen Nr. 1—3 aus demselben Krystall und zwar gemeinsam herausgeschnitten sind, also gleiche Orientirung zeigen. Wir können zur Bestimmung von T auf eine doppelte Weise verfahren; weil die Längsaxe in eine Normale zur krystallographischen Symmetrieebene fällt, ist die Formel (33) resp. (49) anwendbar, und darin einerseits f durch Combination von Beobachtungen an verschieden dicken Stäbchen zu bestimmen, resp. zu eliminiren, andererseits nach der früheren theoretischen Betrachtung durch Formel (40) in ihrem Werth zu berechnen. Wenden wir beide Methoden an, so erhalten wir dadurch eine neue Prüfung der Theorie.

Die erstere Methode ergibt:

$$T_{90A} = 29{,}13 . 10^{-8}, \qquad f_{90A} = -0{,}521.$$

1) Unsichere Messung.

Dabei findet sich der Werth von f äusserst empfindlich gegen kleine Aenderungen der beobachteten Werthe, die erhaltene Zahl hat also nur geringe Sicherheit. Setzt man sie in (33) ein, so erhält man folgende Werthe von T für die einzelnen Stäbchen:

Nr.	1	2	3	1'	2'
T =	29,19	29,14	29,05	29,31	28,94.

Was die zweite Methode anbetrifft, so ist zur Berechnung von f ein Näherungswerth von s_{44}, s_{55}, s_{14} nöthig; überdies muss berücksichtigt werden; dass die Orientirung der Stäbchen von der verlangten abweicht.

Dieser letztere Umstand würde streng genommen die Formeln (33) und (40) überhaupt nicht mehr anwendbar machen, indessen überzeugt man sich leicht, dass die allgemeinste Formel (31) sich merklich auf (33) reducirt, wenn die Abweichungen, wie hier, nur mässige sind. Daher genügt es, nur die Aenderungen zu untersuchen, welche die in f nach (40) vorkommenden Werthe erleiden, wenn die Orientirung nicht genau die vorgeschriebene ist. Diese Glieder sind nach (36) und (40):

$$s'_{55} = 2(s_{11} - s_{12}), \qquad s'_{44} = s_{44}, \qquad s'_{45} = 2s_{14},$$

und ihre Aenderungen sind nach der Theorie:[1])

$$\delta s'_{55} = -4s_{14}\delta\beta_2, \qquad \delta s'_{44} = -4s_{14}\delta\gamma_1, \qquad \delta s'_{45} = (s_{44} - 2s_{14})\delta\gamma_1.$$

Es hat also nur die Lage der Querdimensionen, nicht aber ein Fehler in der Lage der Längsaxe Einfluss.

Liegt die B-Richtung zwischen der Y- und Z-Axe, und macht sie mit ersterer den Winkel $\delta\varphi$, so ist:

$$\delta\gamma_1 = -\delta\beta_2 = \delta\varphi, \quad \text{also:}$$

$$\delta s'_{55} = +4s_{14}\delta\varphi, \qquad \delta s'_{44} = -4s_{14}\delta\varphi, \qquad \delta s'_{45} = +(s_{11} - 2s_{14})\delta\varphi.$$

Nun haben wir die Näherungswerthe:

$$s_{44} = 19{,}6, \qquad 2(s_{11} - s_{12}) = 28{,}7, \qquad s_{14} = -4{,}24$$

Die optische Untersuchung an eigens dazu hergestellten Querschnitten der Stäbchen hat rund $\delta\varphi = 2^0$ ergeben, das Vorzeichen liess sich nur durch Vergleichung mit den fol-

1) l. c. p. 616.

genden positiv finden. Hiernach sind in (69) die Werthe einzusetzen:

$$(s'_{44}) = 19{,}0, \qquad (s'_{55}) = 29{,}3, \qquad (s'_{45}) = -8{,}17.$$

Dies ergibt aber: $f = -0{,}512$,

zufällig in sehr grosser Uebereinstimmung mit dem nach der ersten Methode gefundenen Werthe. Das Einsetzen in (33) ergibt folgende Werthe:

Nr.	1	2	3	1′	2′	
T =	29,22	29,16	29,08	29,33	28,98,	im Mittel $29{,}15 \cdot 10^{-8}$.

Diese sind nun noch wegen der Orientirung zu corrigiren. Da $s'_{55} = T_{90A}$ ist, so wird:

$$\delta T_{90A} = 4 s_{14} \delta \varphi,$$

die Correction beträgt also hier im Mittel $-0{,}57$. Eine Zusammenstellung aller Werthe gebe ich weiter unten.

90° A I. Nr. 15. $L = 37{,}80$, $B = 6002$, $D = 843{,}4$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}7$. $\sigma_{20} = 72{,}55$.

90° A I. Nr. 16. $L = 34{,}55$, $B = 5997$, $D = 843{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 18{,}2$. $\sigma_{20} = 67{,}10$.

90° A I. Nr. 17. $L = 37{,}55$, $B = 6002$, $D = 840{,}2$, $E = 5163$, $\vartheta = 18$ $\sigma_{20} = 73{,}50$.

90° A I. Nr. 16′. $L = 34{,}30$, $B = 5997$, $D = 475{,}5$, $E = 5163$, $\vartheta = 16{,}4$. $\sigma_{5} = 89{,}62$.

90° A I. Nr. 17′. $L = 35{,}10$, $B = 6002$, $D = 479{,}5$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}1$. $\sigma_{5} = 89{,}55$.

Benutzt man diese Beobachtungen, um nach Formel (49) T und f zu berechnen, so erhält man die Werthe:

$$T_{90A} = 29{,}37 \cdot 10^{-8}, \qquad f = -0{,}496,$$

und rückwärts f in die Formel (33) eingesetzt für die einzelnen Stäbchen:

Nr.	15	16	17	16′	17′
T =	29,15	29,51	29,41	29,38	29,36.

Berechnet man hingegen f nach Formel (40), so findet sich, da die Orientirung der Stäbchen derjenigen der vorhergehenden merklich gleich ist, wiederum:

$$f = -0{,}512$$ und daraus:

T = 29,06 29,42 29,32 29,32 29,30

im Mittel $T_{90A} = 29{,}28 \cdot 10^{-8}$.

Die beiden Werthe f stimmen hier nicht so gut überein; da aber, wie oben erwähnt, diese Constante äusserst empfindlich gegen kleine Aenderungen der beobachteten Werthe, und überdies, wie ebenfalls früher erörtert ist, die Bestimmung der Orientirung der Stäbchen der zweiten Reihe wegen der nicht vollständigen Regelmässigkeit des Materials schwierig und unsicher ist, so wird man sich mit der Uebereinstimmung zufrieden geben müssen.

Auch diese Werthe sind nun noch wegen der Abweichung der Orientirung von der vorgeschriebenen zu corrigiren. Nach dem früheren ist, da $\delta\varphi$ im Mittel gleich 2^0 ist, überall 0,57 abzuziehen. Die Zusammenstellung der dann erhaltenen Werthe mit den übrigen hierher gehörigen folgt weiter unten.

90^0 A II. Nr. 9. $L = 34{,}95$, $B = 5070$, $D = 858{,}1$ $E = 5176$, $\vartheta = 16$.
$\sigma_{20} = 78{,}10$.

90^0 A II. Nr. 10. $L = 36{,}45$, $B = 5093$, $D = 877{,}2$ $E = 5163$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{20} = 74{,}95$.[1])

90^0 A II. Nr. 11. $L = 39{,}2$, $B = 5118$, $D = 820{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 19$.
$\sigma_{22} = 98{,}85$.

90^0 A II. Nr. 10'. $L = 37{,}75$, $B = 5093$, $D = 480{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 16{,}2$.
$\sigma_5 = 112{,}15$.

90^0 A II. Nr. 11'. $L = 31{,}85$, $B = 5118$, $D = 469{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 16{,}7$.
$\sigma_5 = 101{,}05$.

Für die Stäbchen der Gattung (90^0 A II) ist, weil ihre Längsrichtung in der krystallographischen Symmetrieebene liegt, die Formel (31) in der Vereinfachung anzuwenden, die sich nach (38) dadurch ergibt, dass $\Theta' = 0$ ist. Sie lautet so:

$$\tau = \frac{3NLT\left[1 + \frac{\Theta''^2}{ET}\left(\frac{D^2}{B^2} + \frac{D^3 f}{B^3}\right)\right]}{D^3 B\left(1 + \frac{D}{B} f\right)}.$$

Nach (38) ist hierbei, da $\alpha = 0$, $\beta = 1$ ist, $\Theta'' = -s_{14}$; das Einsetzen dieses Werthes und der für E und T hier gültigen ergibt für die im Zähler neben 1 stehende Klammer etwa 0,0014, es ist daher die Abweichung dieser For-

1) Da nur mit der einen Rolle vom Radius 36,73 mm beobachtet ist, so ist dieser Werth des Hebelarmes bei der Berechnung zu benutzen.

mel von der früher benutzten (33) fast zu vernachlässigen. Man kann im übrigen die Berechnung ebenso wie für die Gattung (90° A I) anstellen, nur lässt sich f hier nicht aus theoretischen Betrachtungen ableiten.

Man erhält:

$$T = 28{,}54 \cdot 10^{-8}, \qquad f = -0{,}691$$

und durch Einsetzen dieses letzteren Werthes in Gleichung (33) für:

Nr. 9	10	11	10′	11′
T = 28,60	28,30	28,69	28,49	28,59.

Diese Stäbchen haben aber Abweichungen von der vorgeschriebenen Lage, welche zur Correction von T benutzt werden müssen. Es ist für Gattung (90° A II) nach Formel (32):

$$\delta T = -4 s_{14} \delta \beta_2 = -4 s_{14} \delta \varphi,$$

wenn $\delta\varphi$ die Abweichung der Längsaxe von der Lage normal zur Z-Axe bezeichnet.

Nach den p. 708 citirten Beobachtungen hat $\delta\varphi$ für Nr. 9, 10, 11 resp. den Werth 1°, 1,5°, 1°, es ist daher resp. die Correction +0,29, +0,43, +0,29 anzubringen.

Stellt man nach Anbringung der angegebenen Correctionen nunmehr alle auf die Gattungen (90° A I und II) bezüglichen Beobachtungen[1]) zusammen, so erhält man folgendes System.

90° A I. Nr.	1	2	3	1′	2′	15	16	17	16′	17′
T =	28,65	28,59	28,51	28,76	28,41	28,49	28,85	28,75	28,75	28,73
90° A II.	Nr 9	10	11	10′	11′					
T =	28,89	28,73	28,98	28,92	28,88					

Gesammtmittel $T_{90A} = 28{,}725 \cdot 10^{-8}$, $T_{90A} = 3\,481\,000$

Wahrscheinlicher Fehler ±0,030, ±3600

Die Uebereinstimmung der Werthe für die Gattungen (90° A I und II) ist eine Bestätigung der Theorie; im übrigen zeigt sich hier wieder, dass die Schwierigkeit, die Orientirung der Prismen genau zu bestimmen, eine hauptsächliche

1) Von den Stäbchen der Gattung (90° A I) sind dabei als sicherer die Werthe benutzt, die mit dem nach der Theorie berechneten f erhalten sind, die anderen würden übrigens ein nur unmerklich geändertes Gesammtresultat ergeben.

Fehlerquelle ist, denn die zusammen angefertigten und daher nahezu gleich orientirten Systeme stimmen in sich besser, als miteinander überein.

90° B I. Nr. 18. $L = 34{,}75$, $B = 6022$, $D = 846{,}8$, $E = 5163$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{20} = 43{,}95$.

90° B I. Nr. 19. $L = 31{,}5$, $B = 6019$, $D = 837{,}1$, $E = 5163$, $\vartheta = 18{,}5$.
$\sigma_{20} = 41{,}30$.

90° B I. Nr. 20. $L = 29{,}65$, $B = 6017$, $D = 839{,}1$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}5$.
$\sigma_{25} = 48{,}40$.

90° B I. Nr. 19'. $L = 30{,}75$, $B = 6019$, $D = 476{,}7$, $E = 5163$, $\vartheta = 17{,}5$.
$\sigma_{5} = 51{,}32$.

90° B I. Nr. 20'. $L = 28{,}65$, $B = 6017$, $D = 475{,}5$, $E = 5163$, $\vartheta = 17$.
$\sigma_{5} = 40{,}86$.

Diese Beobachtungen lassen sich nun zunächst wieder nach Formel (49) berechnen. Man erhält dann:

$$T = 18{,}53 \,.\, 10^{-8}, \qquad f = -0{,}845,$$

und bei Einsetzen von diesem f für die einzelnen Stäbchen nach (33) bei:

Nr.	18	19	20	19'	20'
T =	18,48	18,51	18,58	18,42	18,66.

Man kann aber f auch nach Formel (41) berechnen, wenngleich die Orientirung der Stäbchen etwas von der verlangten abweicht. Für die Gattung (90° B I.) ist:

$$s_{55}' = s_{44}, \qquad s_{44}' = 2(s_{11} - s_{12}), \qquad s_{45}' = 2 s_{14},$$

und die Aenderungen dieser Grössen bei Abweichungen von der vorgeschriebenen Orientirung betragen nach der Theorie[1]):

$$\delta s_{55}' = -4 s_{14} \delta\gamma_2, \quad \delta s_{44}' = -4 s_{11} \delta\beta_2, \quad \delta s_{45}' = (s_{44} - 2 s_{14}) \delta\gamma_2;$$

es haben also wie bei der Gattung (90° A I.) nur die Fehler der Lage der Querdimensionen Einfluss. Nennt man den Winkel der Breitedimension mit der Z-Axe $\delta\varphi$, so ist $\delta\gamma_2 = -\delta\beta_1 = \delta\varphi$, also:

$$\delta s_{55}' = -4 s_{14} \delta\varphi, \quad \delta s_{44}' = +4 s_{14} \delta\varphi, \quad \delta s_{45}' = +(s_{44} - 2 s_{14}) \delta\varphi.$$

Dabei haben wir die Näherungswerthe:

$$s_{44} = 19{,}6, \qquad 2(s_{11} - s_{12}) = 28{,}7, \qquad s = -4{,}24,$$

wo die Factoren 10^{-8} zu ergänzen sind.

1) l. c. p. 616.

Die optische Untersuchung ergab $\delta\varphi = + 3{,}3^0$ im Mittel, wobei aber eine Unsicherheit von mehreren Zehntelgraden zugegeben werden muss. Die bei der Bestimmung von f zu benutzenden Werthe werden demgemäss:

$$(s_{55}') = 18{,}7, \quad (s_{44}') = 29{,}6, \quad (s_{45}') = - 7.86.$$

Daraus folgt: $f = - 0{,}806$

in befriedigender Uebereinstimmung mit dem oben erhaltenen Werthe, wenn man die grosse Empfindlichkeit dieser Grösse berücksichtigt. Hieraus würde dann folgen für:

Nr.	18	19	20	19′	20′	
T =	18,60	18,63	18,70	18,48	18,73,	im Mittel $T = 18{,}63 \cdot 10^{-8}$.

Um diese Werthe wegen des Fehlers $\delta\varphi = 3{,}3^0$ zu corrigiren, ist 0,97 hinzuzufügen.

Stellt man die so erhaltenen Werthe mit den für die Gattung (0^0) gefundenen, welche ihnen nach der Theorie gleich sein sollen, zusammen, so finden sich:

	Nr.	5	6	7	8	5′	6′	7′
0^0 T =		19,80	19,76	19,69	19,71	19,68	19,65	19,69

	Nr.	18	19	20	18′	19′
90^0 B I.	T	19,57	19,60	. 19,67	19,45	19,70

Gesammtmittel $T_{90\,B} = T_0 = 19{,}665 \cdot 10^{-8}$, $T_{90\,B} = T_0 = 5\,085\,000$
wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,018, $\pm$ 4700.

3. Resultate.

Aus den oben gefundenen Werthen[1]):

$E_0 = 9{,}705 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,011), $T_0 = 19{,}665 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,018),
$E_{-45} = 7{,}668 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,006), $T_{90\,A} = 28{,}725 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,030)
$E_{+45} = 11{,}898 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,006),
$E_{90} = 12{,}734 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,011),

folgen nach Gleichungen (35)—(39) sogleich die Determinantenverhältnisse $S_{hk}/S = s_{hk}$ nämlich:

---

1) Bei der Beurtheilung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Zahlen ist zu berücksichtigen, dass die Fehler der Orientirungen der Prismen in den angegebenen „Wahrscheinlichen Fehlern“ nur zum kleinsten Theile enthalten sind. Die letzten angegebenen Stellen der Resultate haben daher wenig Werth.

$s_{11} = 12{,}734 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,001), $s_{12} = -\ 1{,}629 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,019);
$s_{33} = \ 9{,}705 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,011), $s_{13} = -\ 1{,}486 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,015),
$s_{44} = 19{,}665 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,018), $s_{14} = -\ 4{,}230 \cdot 10^{-8}$ ($\pm$ 0,010).

Dabei ist der wahrscheinliche Fehler jeder Zahl gleich der Wurzel aus der Summe der wahrscheinlichen Fehlerquadrate ihrer Theile nach den Formeln gesetzt, die aus (35)—(39) durch Auflösung nach den s_{hk} folgen.

Durch Einsetzen dieser Werthe ergibt sich der allgemeine Ausdruck für den Dehnungscoëfficienten E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ bestimmten Richtung[1]):

$$E = 12{,}734 \cdot (1 - \gamma^2)^2 + 16{,}693 \cdot (1 - \gamma^2)\gamma^2 + 9{,}705 \cdot \gamma^4 - 8{,}460 \cdot \beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2).$$

Für Richtungen, die in der Symmetrieebene liegen, erhält man, wenn man ihren Winkel gegen die z-Axe mit φ bezeichnet:

$$E = 12{,}734 \cdot \sin^4\varphi + 16{,}693 \cdot \sin^2\varphi\cos^2\varphi + 9{,}705 \cdot \cos^4\varphi + 8{,}460 \cdot \cos\varphi\sin^3\varphi.$$

In dieser Ebene hat E Maxima oder Minima in den vier Richtungen:

$\varphi_{\mathrm{I}} = -\ 48^0\ 15'$, $\varphi_{\mathrm{II}} = 0^0$, $\varphi_{\mathrm{III}} = 10^0\ 50'$, $\varphi_{\mathrm{IV}} = 71^0 35'$.

Die Maximal- und Minimalwerthe, die diesen Richtungen entsprechen, sind:

$E_{\mathrm{I}} = 7{,}634 \cdot 10^{-8}$; $E_{\mathrm{II}} = E_0 = 9{,}705 \cdot 10^{-8}$; $E_{\mathrm{III}} = 9{,}671 \cdot 10^{-8}$
$E_{\mathrm{IV}} = 14{,}191 \cdot 10^{-8}$.

Für die Richtungen, welche eine Ebene, die zur Symmetrieebene normal steht, erfüllen, gilt:

$$E = 12{,}734 \cdot \sin^4\varphi + 16{,}693 \cdot \sin^2\varphi\cos^2\varphi + 9{,}705 \cdot \cos^4\varphi.$$

Unter diesen ergibt einen kleinsten Werth für E:

$$\varphi = \pm\ 29^0\ 6' \quad \text{nämlich } E = 9{,}384.$$

Während bei Beryll das Minimum sehr nahe bei $\varphi = 45^0$ liegt, weicht es bei Bergkrystall von dieser Lage sehr erheblich ab; dies lässt im voraus vermuthen, dass hier die Poisson'sche Relation (44) auch nicht angenähert erfüllt sein wird.

1) In den Formeln für E und T ist der jedem Zahlenfactor beizufügende Coëfficient 10^{-8} unterdrückt.

Der Torsionscoëfficient T, welcher allerdings nicht allein, aber doch in hervorragender Weise die Grösse der Drillung bestimmt, wird im allgemeinen:

$$T = 19{,}665 + 9{,}060\,.\,\gamma_2^2 + 22{,}984\,.\,\gamma^2\gamma_1^2 - 16{,}920\,[(\gamma\beta_1 + \beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2].$$

Liegt die Längsrichtung und die grössere Querdimension in der krystallographischen Symmetrieebene, so ist:

$$\alpha = \alpha_1 = 0, \qquad \alpha_2 = 1, \qquad \beta_2 = \gamma_2 = 0,$$

also, falls man:

$$\gamma = \cos\varphi = \beta_1, \qquad \beta = \sin\varphi = +\gamma_1 \text{ setzt:}$$

$$T = 19{,}665 + 5{,}746\,.\,\sin^2 2\varphi + 8{,}460\,.\,\sin 2\varphi \cos 2\varphi.$$

Hiernach wird T nicht geändert, wenn φ um 90° wächst, es ist also auch für +45° und −45° gleich gross, und zwar gleich $25{,}411\,.\,10^{-8}$. Dies ist ein specieller Fall eines entsprechenden allgemeinen Satzes über die Unveränderlichkeit von T bei einer Verschiebung des Prismas um 90° in der Ebene der grösseren Querdimension, den ich in einem Zusatz zu dieser Abhandlung beweisen werde.

Maxima und Minima von T treten ein für:

$$\varphi = 31^\circ 3' \text{ und } \varphi = 76^\circ 3'$$
$$= 121^\circ 3' \qquad = 166^\circ 3',$$

ihre Werthe sind respective:

$$T = 27{,}652\,.\,10^{-8}, \qquad T = 17{,}424\,.\,10^{-8}.$$

Liegt die Längsrichtung und die kleinere Querdimension in der Symmetriebene, so ist:

$$\alpha = \alpha_2 = 0, \qquad \alpha_1 = 1, \qquad \beta_1 = \gamma_1 = 0,$$

also, falls man wieder setzt:

$$\gamma = \cos\varphi = -\beta_2, \qquad \beta = \sin\varphi = +\gamma_2 \text{ gilt:}$$

$$T = 19{,}665 + 9{,}060\,.\,\sin^2\varphi - 8{,}460\,.\,\sin 2\varphi.$$

Hier finden sich Maxima und Minima für:

$$\varphi = 30^\circ 55', \qquad \varphi = 120^\circ 55';$$

ihre Werthe sind:

$$T = 14{,}600\,.\,10^{-8}, \qquad T = 33{,}791\,.\,10^{-8}.$$

Für $\varphi = +45^\circ$ folgt $T = 15{,}735\,.\,10^{-8}$, für $\varphi = -45^\circ$, $T = 32{,}655\,.\,10^{-8}$.

Endlich ist noch von Interesse wegen der Beobachtungen diejenige Orientirung, bei welcher die Längsaxe in die Normale zur Symmetrieebene fällt, d. h. $\alpha = 1$, also $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta = \gamma = 0$. Hier folgt, wenn man den Winkel der grösseren Querdimension mit der Z-Axe durch φ bezeichnet, also $\gamma_2 = \sin\varphi$, $\beta_2 = -\cos\varphi$ setzt:

$$T = 19{,}665 + 9{,}060 \cdot \sin^2\varphi - 8{,}460 \cdot \sin 2\varphi.$$

Diese Formel ist identisch mit der letztvorhergehenden, in Uebereinstimmung mit dem eben citirten allgemeinen Satz, dass bei Drehung eines Prismas um 90° um die kleinere Querdimension sich der Drillungscoëfficient nicht ändert.

Die gefundenen Werthe der Determinantenverhältnisse s_{kl} bestimmen auch nach den Formeln (45) bis (47) die Grösse der Deformation eines beliebig gestalteten Stückes eines Bergkrystalles bei allseitig gleichem Druck. Man hat dann:

$$z_z = -pA_0, \qquad x_x = y_y = -pA_{90},$$

worin: $\quad A_0 = 2s_{13} + s_{33}, \qquad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13},$

die Coëfficienten der Compression parallel und normal zur Hauptaxe sind. Der Coëfficient der cubischen Compression ist:

$$M = A_0 + 2A_{90}.$$

Für Bergkrystall findet sich:

$$A_0 = 6{,}73 \cdot 10^{-8}, \quad A_{90} = 9{,}62 \cdot 10^{-8}, \quad M = 25{,}97 \cdot 10^{-8};$$

der letztere Werth ist etwa ein Zwanzigstel des für Wasser gültigen. Die Winkeländerung bei allseitigem Druck hängt allein ab von dem Coëfficienten:

$$B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12};$$

derselbe hat für Bergkrystall den Werth:

$$B = -2{,}856 \cdot 10^{-8},$$

übertrifft also den für Beryll gültigen Werth um das Vierfache, hat überdies das entgegengesetzte Vorzeichen, was damit zusammenhängt, dass hier $A_{90} > A_0$, dort $A_0 > A_{90}$ ist.

Die thermischen linearen Ausdehnungscoëfficienten für Bergkrystall sind nach Fizeau:

$$\alpha_0 = 0{,}781 \cdot 10^{-5}, \quad \alpha_1 = 1{,}419 \cdot 10^{-5}.$$

Setzt man sie in die Gleichungen (48) ein, so erhält man:

$$781 = -q_1 . 2{,}972 + q_0 . 9{,}705,$$
$$1419 = q_1 . 11{,}105 - q_0 . 1{,}486$$

und hieraus folgt:

$$q_0 = 124{,}8, \qquad q_1 = 143{,}9,$$

beide Werthe, welche, wie erwähnt, die Wärmeabstossung parallel und normal zur Hauptaxe messen, untereinander wenig verschieden, aber die für Beryll gefundenen Zahlen ausserordentlich überragend.

Schliesslich sind noch nach den Formeln (43) die eigentlichen Elasticitätsconstanten c_{kh} für Bergkrystall zu berechnen. Die Resultate sind:

$$c_{11} = 8{,}682 . 10^6, \qquad c_{12} = 0{,}709 . 10^6,$$
$$c_{33} = 10{,}745 . 10^6, \qquad c_{13} = 1{,}438 . 10^6,$$
$$c_{44} = 5{,}823 . 10^6, \qquad c_{14} = 1{,}715 . 10^6.$$

Dabei ist zu bemerken, dass diese Zahlen wesentlich unsicherer sind, als die für die Anwendung zunächst in Betracht kommenden Determinantenverhältnisse s_{hk}, da sie gegen Aenderungen der direct beobachteten Grössen sehr empfindlich sind. Sie setzten, wie im Eingang erwähnt, ein Coordinatensystem voraus, dessen Z-Axe in die krystallographische Hauptaxe, dessen YZ-Ebene normal zu einer Fläche $+R$ steht, sodass die positive Y-Axe aus derjenigen Fläche austritt, in deren einer Ecke auch die positive Z-Axe den Krystall verlässt.

An die Poisson'schen Relationen (44):

$$c_{13} = c_{44}, \qquad c_{11} = 3c_{12}$$

findet sich auch nicht einmal eine Annäherung; man wird also die Molecüle des Bergkrystalls mit sehr starker Polarität versehen denken müssen.

Zusatz I. Mehrfach ist der allgemeine Satz erwähnt dass zwei Prismen, deren Orientirungen durch eine Drehung um die kürzere Querdimension um 90° ineinander übergehen oder bei denen Längs- und Breitenrichtung vertauscht sind, den gleichen Torsionscoëfficienten zeigen. Ich füge hier den Beweis dieses Satzes an.

Sei im Krystall, der einem beliebigen System angehören

mag, ein beliebiges Coordinatensystem X', Y', Z' gegeben und s_{hk}' das auf dieses bezogene Determinantenverhältniss, in derselben Weise verstanden, wie s_{hk} in dem Hauptaxensystem X, Y, Z. Dann drückt sich nach den von mir gegebenen allgemeinen Formeln in unserer Bezeichnung der Drillungscoëfficient T aus für ein Prisma, dessen Längsrichtung durch α, β, γ, dessen grössere Querdimension durch $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ ihrer Lage nach gegeben ist, wie folgt:

$$\begin{aligned}
T = {} & 4(s_{11}'\alpha^2\alpha_1^2 + s_{22}'\beta^2\beta_1^2 + s_{33}'\gamma^2\gamma_1^2) \\
& + 2[(s_{44}' + 4s_{23}')\beta\beta_1\gamma\gamma_1 + (s_{55}' + 4s_{13}')\gamma\gamma_1\alpha\alpha_1 + (s_{66}' + 4s_{12}')\alpha\alpha_1\beta\beta_1] \\
& + 2(\beta\gamma_1 + \gamma\beta_1)[(2s_{14}' + s_{56}')\alpha\alpha_1 + 2s_{24}'\beta\beta_1 + 2s_{34}'\gamma\gamma_1] \\
& + 2(\gamma\alpha_1 + \alpha\gamma_1)[2s_{15}'\alpha\alpha_1 + (2s_{25}' + s_{46}')\beta\beta_1 + 2s_{35}'\gamma\gamma_1] \\
& + 2(\alpha\beta_1 + \beta\alpha_1)[2s_{16}'\alpha\alpha_1 + 2s_{26}'\beta\beta_1 + (2s_{36}' + s_{45}')\gamma\gamma_1] \\
& + s_{44}'(\beta^2\gamma_1^2 + \gamma^2\beta_1^2) + s_{55}'(\gamma^2\alpha_1^2 + \alpha^2\gamma_1^2) + s_{66}'(\alpha^2\beta_1^2 + \beta^2\alpha_1^2) \\
& + 2[s_{56}'(\alpha^2\beta_1\gamma_1 + \alpha_1^2\beta\gamma) + s_{46}'(\beta^2\alpha_1\gamma_1 + \beta_1^2\alpha\gamma) + s_{45}'(\gamma^2\alpha_1\beta_1 + \gamma_1^2\alpha\beta)].
\end{aligned}$$

Dieser Werth ändert sich nicht, wenn man α, β, γ und $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ miteinander vertauscht; es ist der angegebene Satz durch diese Formel also bewiesen.

Zusatz II. In einer mir nach Vollendung der Beobachtungen am Beryll zugegangenen Abhandlung von Hrn. H. Vater[1]) ist das Beobachtungsresultat mitgetheilt, dass die Zuwachse der Biegungen beim Beryll mit wachsender Belastung sehr schnell abnehmen. Die aus einer Belastung mit circa 180 g und durch Zufügung von resp. circa 60 und noch 50 g erhaltenen Werthe sollten abnehmen wie 1000:774:688. Ich hatte bei meinen Beobachtungen nichts dergleichen bemerkt, um aber ganz sicher zu gehen, ersuchte ich Hrn. Dr. Hennig, ein Beryllstäbchen noch einmal bei einer Belastung von 30, 60 und 90 g zu beobachten; letztere Belastung, auf ein dünnes und schmales Stäbchen ausgeübt, dürfte eine noch grössere Spannung hervorgerufen haben, als Hr. Vater sie angewandt hat.

Die Resultate waren (Sicherheit 0,5 Theile):

---

1) H. Vater, Habilitationsschrift, abgedruckt in dem „Neuen Jahrbuch für Mineralogie“ 1886.

für P =	30	60	90 g
1. Lage η =	69,3	139,5	210,0
2. Lage η =	69,9	140,5	210,9
Mittel η =	69,6	140,0	210,4
η_{30} =	69,6	70,0	70,1.

Sie zeigen nichts von dem, was Hr. Vater beobachtet hat, und es ist daher die Vermuthung gestattet, dass die Sprünge in seinen Präparaten, welche nach seiner Angabe bei mehreren mit der Zeit wachsende Biegungen und ein vorzeitiges Zerbrechen veranlasst haben, auch diese Anomalie hervorgerufen haben. Wenn diese sich nämlich zufällig in überwiegender Zahl auf der oberen Fläche des Präparates gefunden haben, so muss die Biegung bei kleinen Belastungen offenbar einen kleineren Widerstand gefunden haben als bei grösseren, da sich dann die Oeffnungen der Spalten beim Biegen allmählich schliessen. Bei dem von mir benutzten vorzüglichen Material dürften derartige Uebelstände nur selten stattgefunden haben.

Zusatz III. In der Figurentafel ist ein Theil der für Beryll und Bergkrystall erhaltenen Resultate anschaulich dargestellt.[1])

Fig. 1 gibt für Beryll durch die mit E bezeichnete Curve die Abhängigkeit des Dehnungs- oder Biegungscoëfficienten von der Neigung gegen die Krystallaxe (Z). Die mit T_1 und T_2 bezeichneten Curven stellen die Aenderung des Drillungscoëfficienten dar, wenn man entweder die grössere oder die kleinere Querdimension des Prismas senkrecht zur Krystallaxe belässt und die Längsrichtung in einem Hauptschnitte dreht. Nach dem in Zusatz I bewiesenen Satz gibt dann die Curve T_1 zugleich die Aenderung, welche der Drillungscoëfficient erleidet, wenn man die Drehungsaxe senkrecht zur Krystallaxe wählt, aber die Lage der grösseren Querdimension durch Drehen des Prismas um die Längsaxe ändert. Die zur Construction benutzten Zahlwerthe sind auf p. 490 und 491 enthalten.

Fig. 2 bezieht sich auf das elastische Verhalten des

1) Die dargestellten Curven sind nicht sehr genau ausgefallen.

des Bergkrystalls; wegen der hier viel complicirteren Verhältnisse musste die Darstellung noch unvollständiger ausfallen als für Beryll. Die Curven E_1 und E_2 geben den Verlauf der Dehnungscoëfficienten in der krystallographischen Symmetrieebene und dem dazu normalen Hauptschnitt (der YZ- und XZ-Ebene). In letzterem findet sich Symmetrie in Bezug auf die Krystallaxe, im ersteren nicht. Die Curven T_1 und T_2 geben das Verhalten des Drillungscoëfficienten an, wenn man die grössere oder kleinere Querdimension in eine Nebenaxe (X) legt und die Längsrichtung durch Drehung um dieselbe in der Symmetrieebene verschiebt. Die Curve T_1 gibt dann noch zugleich den Verlauf des Drillungscoëfficienten für ein mit der Längsrichtung in die X-Axe fallendes Prisma, wenn die grössere Querdimension alle möglichen Lagen annimmt; sie zeigt eine ganz unerwartet grosse Veränderlichkeit von T mit der Orientirung.

Die zur Construction benutzten Zahlen finden sich p. 718 und 719.

Die Figur für Beryll ist im doppelten Maasstab gezeichnet, wie die für Bergkrystall.

Da die Biegungen (oder Dehnungen) und Drillungen mit den Coëfficienten E und T proportional sind, so geben die mitgetheilten Curven auch direct Aufschluss über das Verhalten dieser Grössen.

XI. *Das Totalreflectometer; von C. Pulfrich.*

(III. Mittheilung.)

(Hierzu Taf. V Fig. 20.)

In zwei früheren Mittheilungen[1]) habe ich nachweisen können, dass ein Glascylinder, dessen Mantel und obere Grundfläche geschliffen sind, mit grossem Vortheile zur Bestimmung von Brechungsexponenten verwendet werden kann. Denn es hat sich herausgestellt, dass die Mantelfläche des Cylinders auf die Grenzstrahlen der Totalreflexion denselben

1) Pulfrich, Wied. Ann. 30. p. 193 u. 487. 1887.

Einfluss ausübt, wie die plane Austrittsfläche eines Prismas. Infolge dessen besass das mit Fernrohr beobachtete Grenzcurvenstück die ihm wirklich zukommende Krümmung und erschien mit grosser Schärfe. Nur für stark gegen die Horizontale geneigte Grenzcurven konnte ein wesentlicher Unterschied constatirt werden. In solchen Fällen war die Grenze verschwommen und erschien erst wieder scharf nach Anbringung einer Verticalspalte vor dem Objectiv des Fernrohrs.

Diese thatsächlichen Ergebnisse haben zwar keinen Zweifel an der praktischen Brauchbarkeit des Cylinders aufkommen lassen. Indessen ist die Anwendung eines Glascylinders zu wissenschaftlichen Messinstrumenten etwas Ungewohntes und über den Gang von Lichtstrahlen durch denselben noch wenig bekannt, sodass ich glaube, dass der Cylinder mit einem gewissen Misstrauen betrachtet wird, solange nicht nach dieser Seite hin alle Bedenken gehoben sind. Ich will deshalb versuchen, diese Lücke, insofern sie unseren Fall betrifft, auszufüllen.

1) Soweit die durch den Versuch gegebene Thatsache überhaupt noch eines experimentellen Beweises bedarf, soll ein solcher zuerst gegeben werden.

Der auf dem Centrirapparat des Totalreflectometers aufruhende Cylinder werde durch ein Prisma von 90° ersetzt, dessen eine Kathetenfläche, entsprechend der Grundfläche des Cylinders, genau senkrecht zur Drehungsaxe orientirt ist. Es ist ersichtlich, dass dann beim Drehen der Verticalaxe die zweite Kathetenfläche successive alle diejenigen Lagen einnehmen wird, welche den verticalen, unendlich schmalen Flächenelementen entsprechen, aus denen man sich den Cylindermantel bestehend denken kann. Letzterer bildet die innere Berührungsfläche der sich drehenden zweiten Prismenebene. Man hat es somit in der Hand, den bei Benutzung des Cylinders beobachteten Gesammteffect durch Drehen des Prismas in seine Bestandtheile continuirlich zu zerlegen.

Man stelle deshalb das Fadenkreuz des Fernrohrs auf die Grenze ein und drehe die Verticalaxe nach rechts und links, während das Auge beständig durch das Fernrohr sieht.

Bei den Versuchen, welche ich in dieser Richtung ausführte[1]), blieb die Grenze stets sichtbar, selbst als der Gesammtdrehungswinkel einen Werth von ungefähr 120° erreichte. Die horizontal liegende Grenzcurve zeigte dabei nicht die geringste Verschiebung gegen das Fadenkreuz. Sie verschwand schliesslich, als die Drehung einen durch die Form der Prismenflächen bedingten Winkel überschritt; eine Verschiebung trat aber niemals ein. Dieses traf zu für isotrope Medien sowohl wie für den ordentlichen Strahl doppeltbrechender Krystalle. — Was den veränderlichen Strahl anbetrifft, beispielsweise für Quarz oder Kalkspath, so war die schräg liegende Grenzcurve zwar scharf, zeigte aber wie früher eine der Azimuthaländerung entsprechende Wanderung. Um also zu einem Urtheil über den Einfluss der Mantelfläche zu gelangen, musste die Krystallplatte an dieser Bewegung behindert werden. Geschah dies, etwa durch Ankleben der Krystallplatte an einen Halter, und wurde nun das Prisma vorsichtig darunter gedreht, so trat bei Quarz eine zwar noch geringe, aber immerhin merkliche, bei Kalkspath schon eine bedeutende Verschiebung ein. Die Stärke derselben nahm zu mit der wachsenden Neigung der Grenzlinie gegen die Horizontale und entsprach genau der Breite des verschwommenen Bandes bei Benutzung des Cylinders.

2) Um zu einer Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens des Cylindermantels den Grenzcurven gegenüber zu gelangen, habe ich das trigonometrische Verfahren eingeschlagen, welches auch schnell und ausreichend zum Ziele geführt hat. (Vergl. Fig. 20 Taf. V.)

Wir gehen von derjenigen Tangentialebene AOB des Cylinders als Normalebene aus, welche senkrecht steht zu der Einfallsebene VV des Apparates, und wollen versuchen, die Brechung der Grenzstrahlen an einer beliebig gegen die Normalebene geneigten zweiten Tangentialebene AOB' zu bestimmen. Aus den Ergebnissen lässt sich dann leicht auf den

1) Benutzt wurde ein Prisma von 90°, wie solche bei den einfacheren, speciell für chemische Zwecke gebauten Totalreflectometern verwendet werden. Vgl. Wied. Ann. 30. p. 205. Anm. 1. (I. Mitth.) 1887.

Einfluss des Neigungswinkels δ der beiden Ebenen schliessen. Wie man sieht, reiht sich der eingeschlagene Weg direct an die unter 1) besprochenen Versuche an.

Für ein System unendlicher Strahlen, wie es ja bei den Grenzstrahlen der Totalreflexion vorliegt, ist es gleichgültig, welchen Punkt der brechenden Fläche man als Austrittspunkt ansieht; es kommt nur auf die Richtung der Strahlen an. Wir wählen deshalb einen der Schnittlinie beider Ebenen angehörigen Punkt, etwa O in Fig. 22.

Mit Rücksicht auf unser Experiment (p. 725) wollen wir unter OC den mit der optischen Axe des Fernrohrs zusammenfallenden Grenzstrahl verstehen. Suchen wir nun für jede einzelne brechende Tangentialebene den Weg desjenigen Lichtstrahles zu bestimmen, welcher nach seiner Brechung den Strahl OC bildet. Es wird dabei von besonderem Interesse sein, zu wissen, welchen Winkel die Strahlen mit der Horizontalebene bilden.

In der obigen Figur sei NN das Einfallsloth zur Normalebene AOB, und es möge sich dem äusseren Winkel i der innere $r = 90^0 - e$ zuordnen. $N'N'$ sei die Normale zur zweiten, unter dem beliebigen Winkel δ gegen die erste geneigten Tangentialebene AOB'. Legen wir durch Strahl und Loth die Einfallsebene OCN', so muss der Strahl OD' einmal in dieser Ebene liegen und mit der Normale ON' den Winkel r' bilden, der mit dem Einfallswinkel i' durch die Beziehung:

$$\frac{\sin i'}{\sin r'} = \frac{\sin i}{\sin r} = N$$

verknüpft ist. Es ist also:

$$\sin r' = \frac{\sin r}{\sin i} \cdot \sin i'.$$

Die entstandenen Kugeldreiecke CNN' und $D'FN'$ besitzen je einen rechten Winkel, und es ist deshalb:

$$\frac{\sin i}{\sin i'} = \sin \psi \quad \text{und} \quad \frac{\sin x}{\sin r'} = \sin \psi,$$

sofern wir den gesuchten Winkel $D'OF$ mit x, und den Neigungswinkel der Einfalls- und Horizontalebene mit ψ bezeichnen.

Aus diesen Beziehungen ergibt sich aber leicht:

$$\sin x = \sin r, \qquad x = r = 90^0 - e.$$

Bei dieser Betrachtung kommt, wie wir sehen, die Grösse des Neigungswinkels δ ganz ausser Betracht, und es ergibt sich das einfache Resultat, dass für sämmtliche Tangentialebenen die Strahlen OD' auf dem Mantel eines Kreiskegels mit der Spitze in O liegen müssen.

Wie verhält sich aber die Sache, wenn wir nicht von einem bestimmten Strahl ausserhalb des Glases ausgehen, sondern umgekehrt die Brechung des gefundenen Kreiskegels an einer beliebigen Verticalfläche betrachten? Es lässt sich nun ebenso leicht beweisen, dass, soweit der Kegel überhaupt zum Austritt gelangt, die gebrochenen Strahlen auch in Luft den Mantel eines Kreiskegels bilden müssen. In allen Fällen ist die Neigung eines jeden Strahles gegen die Horizontalebene dem Austrittswinkel i gleich, der mit dem Einfallswinkel $r = 90^0 - e$ durch das Brechungsgesetz verbunden ist. Die Verticalebenen unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise nur dadurch voneinander, dass die verschiedenen Kegel um ihre Axe AO gedreht erscheinen; ein Hervortreten eines Strahles aus der Mantelfläche findet aber nicht statt.

Wesentlich anders muss sich die Brechung gestalten, wenn wir nicht von einem Kreiskegel, sondern von einem beliebigen, etwa einem Kegel mit elliptischer Grundfläche ausgehen. Denn da der der Hauptaxe der Ellipse entsprechende Grenzstrahl eine Verschiebung nach rechts oder links erleidet, so können die von den verschiedenen brechenden Flächen herrührenden Kegelmäntel nicht mehr zusammenfallen, wie das bei dem Kreiskegel der Fall war.

3) Sehen wir nun zu, mit welchen Strahlenkegeln man es bei der Totalreflexionsmethode zu thun hat. Denken wir uns nach dem Vorgange von de Sénarmont[1]) in O, d. h. im Glase befindlich, ein auf grosse Entfernungen accomodirtes Auge, und es werde das auf dem Cylinder aufliegende Object ringsum streifend beleuchtet. Die Grenzstrahlen, welche unter dem Winkel e die obere Planfläche verlassen und in O zusammentreffen, bilden den Mantel eines Kegels,

1) de Sénarmont, Pogg. Ann. 97. p. 456. 1856.

dessen Grundfläche dem Auge entweder als ein Kreis, eine Ellipse oder Hyperbel um den Fusspunkt von O als Mittelpunkt erscheint.[1]) Diese sogenannten Grenzlinien sind als die Schnittcurven vom Grenzkegel mit der ebenen Grundfläche des Cylinders zu betrachten. Für alle isotropen Körper und für den ordentlichen Strahl doppeltbrechender Krystalle sind die Grenzcurven vollkommene Kreise, und werden hier die im vorigen Abschnitt entwickelten Beziehungen passen. Anders ist es hingegen für den veränderlichen Strahl der Krystalle. Die Form der Grenzcurven hängt hier wesentlich von dem Charakter des Krystalls, insbesondere von dem Verhältniss des Brechungsexponenten (N) des Cylinders zu den Hauptbrechungsexponenten des Krystalls ab.

4) Stellen wir dies mit den Ergebnissen des Abschnitts 2) zusammen, so sieht man, dass es in ersterem Falle gleichgültig ist, ob wir durch die Planfläche eines Prismas oder durch die Mantelfläche eines Cylinders hindurch die Grenzcurve der Totalreflexion betrachten. Für den veränderlichen Strahl aber muss eine um so grössere Verwaschung des Grenzcurvenstücks eintreten, je mehr der Grenzkegel von der Form eines Kreiskegels abweicht, oder wie wir früher gesagt haben, je stärker die Grenzlinie gegen die Horizontale geneigt erscheint. Wir haben ferner gesehen, dass diejenigen Grenzcurvenstücke, welche den Hauptbrechungsexponenten der Krystalle entsprechen, durch das Maximum der Schärfe sich auszeichnen; und es lässt sich dies ebenfalls mit den Resultaten der gegenwärtigen Deduction in Einklang bringen,

1) Das Experiment lässt sich natürlich nicht realisiren. Man kann wohl den vollen Halbkreis des gebrochenen Strahlenkegels überschauen, wenn man das Auge an die Austrittsfläche dicht heranbringt. Als besonders geeignet zu diesem Versuche empfiehlt sich ein sogenanntes Reflexionsprisma, welches man mit seiner Hypothenusenfläche entweder auf ein Stück weisses Papier legt (vgl. das Experiment mit der planconvexen Linse Wied. Ann. 30. p. 194. 1887. Anm. 1) oder so gegen das helle Fenster hält, dass die Lichtstrahlen streifend eintreten. Die Abbe'schen Doppelprismen mit Flüssigkeitstropfen dazwischen sind in gleicher Weise verwendbar. — Diese Versuche sind auch insofern instructiv, als sie zur Erklärung der Krümmung der Fraunhofer'schen Linien beitragen.

da man praktisch die Curvenstücke in diesen Lagen als Kreistheile ansehen kann.

Konnte somit nachgewiesen werden, dass der Mantel des Cylinders die inneren Grenzkegelstrahlen gleichsam trichterförmig vereinigt, so leuchtet einmal die Nothwendigkeit der von mir angewandten Beleuchtungsart ein; andererseits findet die grosse Helligkeit und Deutlichkeit, mit welcher die Grenzcurve erscheint, auch in diesem Umstande eine Erklärung, wenn auch der Hauptgrund anderswo zu suchen ist.[1])

5) Aus den vorstehenden Resultaten lassen sich für unseren Cylinder einige nicht unwesentliche Schlüsse ziehen, die auch für das Schleifen desselben von Belang sind. Zunächst ist ersichtlich, dass der Querschnitt ohne Bedenken von der genauen Kreisform abweichen darf. Das schliesst denn auch ein, dass bezüglich der Orientirung des Cylinders dessen Axe nicht strenge mit der Verticalaxe des Apparates zusammenzufallen braucht. Unbedingt nothwendig ist nur die Forderung, dass alle an den Mantel angelegten Tangentialebenen parallel zur Drehungsaxe des Apparates oder des Cylinders verlaufen, d. h. der Mantel muss vollkommen gerade sein und darf keine Wellen zeigen.[2])

Um die Glascylinder diesem Zustande möglichst nahe zu bringen, werden dieselben mittelst eines von Hrn. Mechaniker Wolz eigens zu dem Zwecke construirten und sehr

1) Vgl. Pulfrich, Wied. Ann. **30.** p. 500. 1887.

2) Die früher (Wied. Ann. **30.** p. 202. 1887) beschriebene optische Untersuchungsmethode mittelst eines kleinen Probegläschens liess die Fehler eines noch nicht fertig polirten Cylinders deutlich hervortreten. Zum Schutz der Cylinderflächen empfiehlt es sich, statt einer Verschiebung das Gläschen excentrisch aufzulegen und die Verticalaxe um 180° zu drehen. Die seitwärts hervortretende Flüssigkeit nehme man mit Fliesspapier fort. Ich benutze diese Gelegenheit, um nochmals auf die Nothwendigkeit einer peinlichsten Sorgfalt bei der Behandlung der Fläschen hinzuweisen. Sonst hat die Methode keinen Werth. Um die Flüssigkeiten vor Staub und Verunreinigungen zu schützen, habe ich Hrn. Gerhardt in Bonn zur Anfertigung von Schutzgläschen veranlasst, deren eingeschliffener Stöpsel als dünner Glasstab bis auf den Boden hinunterreicht und sich am oberen Ende kappenartig über den Hals des Fläschchens ausbreitet. Die beim Abheben des Stöpsels am Glasstabe haftende Flüssigkeit ist für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend.

empfindlichen Fühlhebels untersucht. Letzterer wird auf den Support der Drehbank aufgesetzt und functionirt unabhängig von der Geschicklichkeit des Beobachters. Kann man schon mit einem gewöhnlichen Taster, den man auf den Fingerspitzen balanciren lässt, bei einiger Geschicklichkeit zu einem grossen Grade der Genauigkeit gelangen, so dürfte doch letztere Prüfungsmethode bei einer Dickendifferenz von ungefähr $^1/_2$ Hundertstelmillimeter ihre Dienste auch bei dem geschicktesten Beobachter versagen. Ein ebensolcher Unterschied lässt den Zeiger des Fühlhebels, der eine fast 2000-fache Vergrösserung besitzt, noch um nahezu 10 mm ausschlagen. Da die Cylinder so lange polirt werden, bis der Zeiger kaum noch 1 mm Ausschlag anzeigt, so dürften die Dickendifferenzen wohl auf 0,0005 mm ausgeglichen sein. Setzen wir den Fall, die Dickenänderung erfolge stetig vom oberen zum unteren Ende des Cylinders, so würde für den Oeffnungswinkel des Kegels der geringe Betrag von 3,6″ sich ergeben. Dieser Winkel mag sich verdreifachen und selbst vervierfachen, wenn die Aenderungen nicht stetig verlaufen; einen messbaren Einfluss vermag diese geringe Wellenform nicht auszuüben. Denn da nur die Hälfte des Oeffnungswinkels als Abweichung δ vom brechenden Winkel 90° in Frage kommt, so beträgt diese höchstens 8—10″. Die Berechnung der Brechungsexponenten nach der allgemeinen Formel ($\varphi = 90^0 \pm \delta$):

$$n = \sin\varphi\sqrt{N^2 - \sin^2 i} - \sin i . \cos\varphi,$$

welche mit Rücksicht auf den vorliegenden Werth φ sich auch schreiben lässt:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i} \pm \sin i . \sin\delta,$$

lässt aber erkennen, dass kaum die fünfte Decimale des Brechungsexponenten beeinflusst wird. — Hiermit dürften denn auch die Bedenken beseitigt sein, welche gegen die Möglichkeit der Herstellung eines Cylinders mit optisch guten Flächen vielleicht in manchem Leser entstanden sind. Denn stellt man die erhaltenen Resultate den Beobachtungen insbesondere des Hrn. Sieben[1]) gegenüber, welcher gerade mit

1) Sieben, Untersuchungen über anomale Dispersion, Bonn 1879.

Rücksicht auf die Beeinflussung des Brechungsexponenten durch Fehler im Schliff der Flächen eine grössere Anzahl Prismen untersucht hat: Der Vergleich wird gewiss nicht zu Ungunsten des Cylinders ausfallen.—

Ich schliesse mit einer Zusammenstellung derjenigen Aufgaben der Krystalloptik, für welche das Verfahren praktisch verwerthet werden kann.[1]) Die Anwendung des Apparates als Refractometer tritt dabei natürlich in den Vordergrund. Parallel zu den folgenden Anwendungen läuft das Studium der die Totalreflexion begleitenden Polarisationsverhältnisse.

a) Optisch einaxige Krystalle.

1) Messung der beiden Hauptbrechungsexponenten an einer beliebig gelegenen Schnittfläche des Krystalls.

2) Experimentelle Prüfung der aus den Fresnel'schen Gesetzen abgeleiteten Beziehungen für die Erscheinungen der Totalreflexion; desgleichen für zweiaxige Krystalle.

3) Prüfung der Lage einer Grenzebene, welche zur optischen Axe parallel oder senkrecht sein soll.

4) Bestimmung der Neigung einer Grenzebene zur optischen Axe.

b) Optisch zweiaxige Krystalle.

5) Messung der drei Hauptbrechungsexponenten an Grenzebenen, welche wenigstens zu einer optischen Symmetrieaxe parallel sein müssen.

6) Directe Bestimmung des Winkels der optischen Axen, einschliesslich Dispersion derselben, an einer Grenzebene parallel zu der optischen Axenebene durch Einstellung auf den Durchschnitt der Grenzcurven, sowie Berechnung der fraglichen Winkel aus den Hauptbrechungsexponenten.

7) Bestimmung des Winkels, welchen eine zu einer optischen Symmetrieaxe parallele Grenzebene mit einer der beiden anderen Axen macht.

8) Prüfung der Lage einer Grenzebene, welche zu einer optischen Symmetrieebene parallel sein soll.

p. 44; Verh. der Oberhessischen Ges. für Natur- und Heilkunde. **18.** p. 149. 1884. Wied. Ann. **23.** p. 316. 1884.

1) Neuerdings habe ich das Totalreflectometer durch Anbringung einer Vorsteckluppe auch zu directen stauroskopischen Messungen verwendbar gemacht.

Die Art und Weise, wie das Totalreflectometer die einzelnen Aufgaben zu lösen vermag, ist nach den früheren Mittheilungen, in welchen dieselben zum Theil berührt worden sind, leicht verständlich. Sieht man von den unter 2) und 6) erwähnten Messungen ab, so genügt für alle anderen Aufgaben die Einstellung auf die Maximal- und Minimallagen der Grenzcurven. Dieselben werden erreicht, wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene, oder die Schnittgerade von Einfallsebene und Grenzebene eine optische Symmetrieaxe ist.[1]) Diese Lagen, in welchen die veränderliche Grenzcurve ihre Bewegung umkehrt, zeichnen sich gleichzeitig durch die grösste Schärfe aus. Man ist dabei keinen Augenblick zweifelhaft, ob man es mit den Extremgrenzcurven wirklich zu thun hat. Zudem wiederholen sich die Erscheinungen nach jeder halben Umdrehung des Cylinders, und ist man durch Mittelbildung im Stande, das Resultat von dem Einfluss einer etwa vorhandenen fehlerhaften Lage der Krystallfläche zu befreien.

Gerade in dieser charakteristischen Wirkungsweise des Cylinders bin ich geneigt, den Hauptvorzug des Totalreflectometers, insbesondere dem Fuess-Liebisch'schen gegenüber, zu erblicken. Es ist das ein Vorzug, gegen den die äusseren Vortheile der Bequemlichkeit gering zu erachten sind, und dem man gern die mehr oder weniger eintretende Trübung der mittleren Curventheile nachsieht, welche für die Aufgaben 2) und 6) die Anwendung des Verticalspaltes nöthig macht.[2])

Der Vollständigkeit halber erwähne ich zum Schluss noch die Verwendbarkeit des Instrumentes zur Prüfung planparalleler Glasplatten, bezw. Bestimmung der Neigung der beiden Flächen mit Hülfe des Gauss'schen Oculars; seine Verwendbarkeit zur Bestimmung des brechenden Winkels von Prismen, und endlich zur Messung der Brechungsexponenten von Prismen, welche das Licht stärker brechen als der Cylinder, nach der Methode des streifend eintretenden Lichtes.

Bonn, im März 1887.

1) Vgl. Th. Liebisch, Neues Jahrb. für Min. etc. 2. p. 209 u. 203. 1885.

2) Vgl. Mitth. 1. p. 198; Mitth. 2. p. 493.

XII. *Einfluss der vorderen Prismenfläche bei der Wollaston'schen Methode auf den Neigungswinkel der Grenzlinie gegen die Verticale;* von C. Pulfrich.

(Hierzu Taf. V Fig. 21—22.)

In einer mehrmals von mir angeführten Arbeit[1]) „Ueber die Totalreflexion an doppeltbrechenden Krystallen", habe ich gesucht, die Form der Grenzcurven der Totalreflexion an einer Kalkspathfläche parallel der Axe unter möglichster Modification der die Krystallfläche umgebenden Flüssigkeit, theoretisch und experimentell zu verfolgen. Insbesondere wurde der Neigungswinkel, welchen die an das schiefe Grenzcurvenstück gelegte Tangente mit der Verticale bildet, mittelst eines mit drehbarem Fadenkreuz eingerichteten Oculars gemessen, und dessen Aenderungen für die verschiedenen Azimuthe und Flüssigkeiten eingehend erörtert.

Das eingeschlagene Beobachtungsverfahren (Kohlrausch'sches Totalreflectometer) zeichnet sich für solche Messungen insofern durch grosse Einfachheit aus, als der Grenzstrahl senkrecht an der Vorderfläche des Fläschchens austritt, und der oben erwähnte Neigungswinkel keine Modification erleidet, wie das bei der Wollaston'schen Methode der Fall ist.

Die von Hrn. Danker in gleicher Richtung mit dem Fuess-Liebisch'schen Totalreflectometer ausgeführten Messungen[2]), habe ich in jener Arbeit ebenfalls zum Vergleich mit der Theorie herangezogen und für den Einfluss der Austrittsfläche folgende Relation abgeleitet:

$$\operatorname{tg} S = \frac{\cos i}{\cos r} \cdot \operatorname{tg} S_1,$$

wo S den direct gemessenen Neigungswinkel, S_1 denselben vor der Brechung, i und r die Winkel bedeuten, welche der Grenzstrahl mit der Normale der Austrittsfläche bildet.

Immer ist i grösser als r; es kann also, der Formel zufolge, der Einfluss der Brechung nur in einer Verklei-

1) Pulfrich, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Bd. 5. (1) p. 167. 1887.
2) Danker, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Bd. 4. p. 241. 1885.

nerung des Neigungswinkels sich äussern. Die Stärke dieser Verkleinerung hängt natürlich von der Grösse der Winkel i und r ab. Ist z. B. r gleich dem Grenzwinkel der Totalreflexion an Luft und demzufolge $i = 90^0$, so wird der Neigungswinkel sogar zu Null, und ist $r = i = 0$, so reducirt sich die Formel auf die für das Kohlrausch'sche Verfahren gültige.

Die erwähnten Danker'schen Messungen sind gleichzeitig[1]) auch von Hrn. Liebisch[2]) berechnet worden. Ueber die Beeinflussung des Neigungswinkels durch die Prismenfläche sagt Hr. Liebisch, dass „die Wollaston'sche Methode infolge der Ablenkung durch das Prisma die Abweichung der Winkel χ von 90^0," d. i. S, „etwas grösser erscheinen lasse, als sie in Wirklichkeit ist." In meiner Arbeit habe ich nachweisen zu können geglaubt, dass die bei der Berechnung der Danker'schen Reihen auftretenden negativen Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung, welche Hr. Liebisch auf Rechnung der Prismenablenkung setzt, in einem Beobachtungsfehler ihre naturgemässe Begründung finden.

Trotzdem schliesst sich Hr. Hecht[3]) in Königsberg der von Hrn. Liebisch auch jetzt noch[4]) festgehaltenen Auffassung an und sucht dessen Ausspruch theoretisch zu begründen.

Mit Rücksicht auf diese Bemühungen, deren Resultat der obigen Formel entgegenläuft, möchte ich nochmals auf die Sache selbst zurückkommen.

Der die hintere Prismenfläche (I) verlassende Grenzstrahl der Totalreflexion bilde mit der Normale der Austrittsfläche (III) die Winkel r und i (Fig. 21). Die Ebene der Zeichnung sei gleichzeitig Einfallsebene.

In der Fig. 22 stelle die Ebene der Zeichnung die verticale Austrittsfläche III des Prismas dar. $N_{III}O$ sei die Normale und HH die durch sie gelegte Horizontalebene, welch' letztere also auch die Normale zur Fläche (I) enthält. Der

1) Pulfrich, l. c. p. 169.
2) Liebisch, Neues Jahrb. f. Min. etc. 2. p. 63. 1886.
3) Hecht, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1. p. 219. 1887.
4) Pulfrich, l. c. p. 194. Anm. 1.

unter einem beliebigen Winkel r' gegen die Normale auffallende Grenzstrahl AO bilde bei seinem Uebertritt in Luft den Strahl OB. Die Neigung der Einfalls- oder Brechungsebene gegen die Horizontalebene werde mit ψ bezeichnet.

Die im Inneren des Prismas an den Grenzstrahlenkegel gelegte Tangentialebene sei AOT und bilde mit der Einfallsebene den Winkel χ; OT sei die Schnittlinie der Tangentialebene mit der Prismenfläche und deshalb TOB die Tangentialebene an den gebrochenen Strahlenkegel. Dem Winkel χ vor der Brechung entspreche χ' nach der Brechung. Fassen wir die bei C rechtwinkeligen sphärischen Dreiecke ACT und BCT ins Auge, so ergibt sich leicht:

$$\operatorname{tg} b = \sin(90^0 + r') \cdot \operatorname{tg}\chi = \sin(90^0 - i') \cdot \operatorname{tg}\chi'.$$

Setzen wir mit Rücksicht auf Fig. 21 $\psi = 0$, lassen also die Einfallsebene mit der Horizontalebene zusammenfallen, so berücksichtigt die Gleichung:

$$\operatorname{tg}\chi' = \frac{\cos r}{\cos i} \operatorname{tg}\chi$$

den Einfluss der Brechung auf den Neigungswinkel der Grenze gegen die Horizontale.

Wie man sieht, besagt diese Formel genau dasselbe, wie die frühere, auf anderem Wege abgeleitete. Denn es ist $S = 90^0 - \chi'$ und $S_1 = 90^0 - \chi$.

Dass der die Liebisch-Hecht'sche Ansicht repräsentirende gegentheilige Ausdruck[1]):

$$\operatorname{tg}\chi' = \frac{\cos\vartheta'}{\cos\vartheta} \operatorname{tg}\chi \quad \begin{matrix} \vartheta' = i \\ \vartheta = r \end{matrix}$$

den Thatsachen nicht entspricht, ergibt die Betrachtung des bereits oben besprochenen Specialfalles $r = e$, $i = 90^0$. Während unsere Formel für diesen Fall jede beliebig geneigte Grenzlinie (χ) nach der Brechung vertical erscheinen lässt ($\chi' = 90^0$, vgl. Fig. 22), resultirt aus der gegentheiligen Ansicht das unmögliche Zusammenfallen ($\chi' = 0$) von Tangentialebene und Einfallsebene.

Bonn, Anfang Mai 1887.

1) Hecht, l. c. p. 219.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 8b.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. *Ueber eine neue polare Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme in gewissen Substanzen;*

von Albert von Ettingshausen in Graz.

(Im Auszuge mitgetheilt im Anzeiger d. k. Acad. d. Wiss. in Wien 1887. Nr. II u. VIII.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—2.)

Vor einiger Zeit wurde über ein von mir und W. Nernst beobachtetes Phänomen berichtet[1]), welches darin besteht, dass in einer von einem Wärmestrome durchflossenen Metallplatte (Bi, Sb, Co, Ni, Fe), die in ein starkes magnetisches Feld gebracht wird, wobei die Kraftlinien desselben die Platte senkrecht schneiden, electromotorische Kräfte auftreten. Wir nannten die Erscheinung einen „thermomagnetischen Effect“ und konnten bei Wismuth sowohl einen transversalen, d. h. zum Wärmestrom senkrecht gerichteten, als auch einen longitudinalen, in der Richtung des Wärmestromes wirkenden, constatiren; ersterer, zugleich der bei weitem stärkere, ändert seine Richtung bei Commutirung des das Magnetfeld erregenden Stromes.[2])

Es lag der Gedanke nahe, die Umkehrung der Erscheinung zu versuchen, also in einer von einem galvanischen Strom durchflossenen Platte eine Ungleichheit der Temperatur nachzuweisen, welche durch Einwirkung magnetischer

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Anz. d. kais. Acad. in Wien Nr. XIII. p. 114. 1886. Wied. Ann. 29. p. 343. 1886.

2) Die von Seebeck (1823) entdeckten thermoelectrischen Ströme wurden ursprünglich als „thermomagnetische“ bezeichnet (Wiedemann, Electr. 2. p. 247); da die von uns beobachteten Ströme in der That durch die Wirkung von Wärmeströmung und Magnetismus zu Stande kommen, so glaubte ich obigen Namen für dieselben gebrauchen zu dürfen.

Kräfte verursacht würde. Die Aehnlichkeit, welche Hr. Prof. Boltzmann[1]) zwischen dem Verhalten von Gasen und demjenigen von Wismuth im magnetischen Felde gefunden, führte ihn auf die Vermuthung, dass die bekannte Lichtverschiebung in Geissler'schen Röhren unter Wirkung des Magnetismus ein Analogon in der seitlichen Verschiebung der Wärme in einer von einem electrischen Strom durchflossenen Wismuthplatte haben könne: auch von diesem Gesichtspunkte schien daher die Ausführung des Versuches von Interesse.

Bei den ersten hierauf abzielenden Experimenten benutzte ich eine rechteckige Wismuthplatte von 3,1 cm Länge, 2,4 cm Breite und etwa 0,04 cm Dicke. An den kürzeren Seiten der Platte waren dicke Kupferdrähte in der ganzen Ausdehnung dieser Seiten angelöthet, sie dienten zur Leitung für den die Platte durchfliessenden Strom J; in der Mitte einer Langseite war die eine Löthstelle eines Neusilber-Kupfer-Thermoelementes an die Platte gelöthet, während die andere Löthstelle in ein Gefäss mit Wasser von Zimmertemperatur tauchte: das Thermoelement war mit einem Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer verbunden. Durch die Platte wurde der Strom von zwei Bunsen'schen Elementen geleitet, dessen Intensität durch einen dickdrahtigen Rheostaten abgeändert und an einer Tangentenbussole (mit Spiegelablesung) gemessen werden konnte. Infolge der Erwärmung der Platte durch den Strom J erhält man zunächst eine Ausweichung der Galvanometernadel, die bald stationär wird.

Die allseitig mit Watte umgebene Platte befindet sich zwischen den ausgedehnten, kreisförmigen (mit Papier beklebten) Polflächen eines Ruhmkorff'schen Electromagnets. Erregt man letzteren, so beobachtet man eine anfangs rasche, dann langsamere Veränderung in der Einstellung der Nadel, und letztere nimmt nach einiger Zeit einen ziemlich constanten Stand an; beim Oeffnen des magnetisirenden Stromes kehrt die Magnetnadel wieder allmählich auf ihre frühere Stellung zurück. Die Unterschiede der Einstellungen lassen sich mit genügender Sicherheit erhalten, wenn man jedesmal

1) Boltzmann, Anz. d. kais. Acad. in Wien Nr. XXIV. p. 217. 1886.

eine bestimmte Zeit (z. B. 1 Minute) nach Schliessung, resp. Oeffnung des magnetisirenden Stromes den Stand abliest. Der Versuch lehrte, dass die Einstellungen der Galvanometernadel auf entgegengesetzten Seiten der ohne Erregung des Magnetfeldes stattfindenden Lage waren, wenn die Richtung des den Electromagnet erregenden Stromes die entgegengesetzte war, ferner, dass die Einstellungen bei dauernd erregtem Electromagnet auch mit der Richtung des die Platte durchfliessenden Stromes J wechselten.

Der Sinn der Ausweichungen der Nadel zeigte, dass die Temperatur der an der Platte befestigten Löthstelle jedesmal dann erhöht wurde, wenn man von der Eintrittsstelle des Stromes J in die Platte zur Löthstelle durch eine Bewegung im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ampère'schen Ströme gelangt. Würde man daher die Erscheinung ansehen als eine Verschiebung der Strömungslinien in der Platte, wodurch die Strömung in einem Plattentheil verdichtet, im anderen aber verdünnt würde, so fände die Verschiebung entsprechend der ponderomotorischen Wirkung nach der Ampère'schen Regel statt. Die Ausweichungen der Galvanometernadel waren ziemlich bedeutend (bis zu 60 Scalentheilen), indess bei ungeänderter Richtung des Stromes J die Absolutwerthe nicht gleich gross für die beiden Richtungen des den Electromagnet erregenden Stromes.

Man sieht aus dem Angegebenen, dass die Erwärmung, beziehungsweise Abkühlung nicht in der Weise auftritt, dass man den Versuch als eine Umkehrung des transversalen thermomagnetischen Phänomens ansehen dürfte; die Temperaturänderungen müssten nämlich (nach Analogie mit dem Peltier'schen Effect) gerade in entgegengesetzter Weise stattfinden, als die Beobachtung ergibt. Die thermomagnetische Wirkung erwies sich sehr kräftig und war vollkommen normal, sie trat nämlich in der Weise auf, dass man von der Stelle, wo der Wärmestrom in die Platte eintritt, zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes durch eine Bewegung entgegengesetzt der

Richtung der Ampère'schen Ströme des Magnetfeldes gelangt.

Um die Resultate einwurfsfrei zu erhalten und zugleich die Wirkung zu verstärken, legte ich die beiden Löthstellen des Neusilber-Kupfer-Elementes an zwei einander gegenüberliegenden Stellen in der Mitte der Langseiten an die Wismuthplatte an; jedoch waren beide Löthstellen durch zwischengelegte Glimmerblättchen aufs sorgfältigste von der Platte isolirt.

Nun war nach dem Schliessen des Stromes J nur eine sehr geringe Aenderung des Standes der Galvanometernadel zu bemerken, da beide Löthstellen nahe gleiche Temperatur hatten. Die Erregung des Magnetfeldes rief wieder die Wirkung in der oben angegebenen Weise hervor, und die Nadeleinstellungen erfolgten mit solcher Regelmässigkeit, dass sich messende Versuche ausführen liessen. In dem homogenen Feld $M = 6400$ (cm gr sec) fanden sich z. B. die der Temperaturdifferenz der Löthstellen entsprechenden Galvanometernadel-Ausweichungen i, als die Intensität des Plattenstromes $J = 2{,}89$ Amp. war:

A) $i = \begin{matrix} 9{,}0 + \\ 9{,}2 - \end{matrix}\Big\}$ Mittel 9,1, B) $i = \begin{matrix} 10{,}5 - \\ 10{,}0 + \end{matrix}\Big\}$ Mittel 10,2.

A) und B) bedeuten die beiden Richtungen des Stromes J in der Platte; bei A) fliesst J von links nach rechts durch dieselbe. Die beiden untereinander geschriebenen Zahlen sind die Nadelausweichungen in Scalentheilen bei entgegengesetzten Richtungen des den Electromagnet erregenden Stromes, jedesmal von der Ruhelage der Nadel ohne Erregung des Magnetfeldes gezählt, und zwar fliessen im ersten Falle (obere Zahlen) für einen auf die Platte hinblickenden Beobachter die Feldströme im Sinne der Uhrzeigerbewegung (Nordpol vor, Südpol hinter der Platte); endlich bedeuten die beigesetzten Zeichen $\pm$, dass die Ausweichungen der Galvanometernadel respective gegen die grossen oder kleinen Zahlen der Scala erfolgten. Einer Ausweichung gegen die grossen Zahlen entspricht dabei eine Temperaturerhöhung der am oberen Plattenrande befindlichen Löthstelle des

Thermoelementes gegen die Temperatur der anderen. Jede der unter i angegebenen Zahlen ist das Resultat aus 6 bis 8 Beobachtungen, abwechselnd bei Schliessung und Oeffnung des die Eisenkerne des Electromagnets umfliessenden Stromes.

Floss durch die Wismuthplatte kein Strom ($J = 0$), so zeigte sich bei den entgegengesetzten Felderregungen durchaus keine Wirkung auf das Thermoelement.

Für $J = 5{,}72$ Amp. waren die Ausweichungen:

A) $i = 16{,}5 +$, $17{,}5 -$ } Mittel 17,0, B) $i = 20{,}5 -$, $18{,}2 +$ } Mittel 19,3;

also scheint die Temperaturdifferenz am oberen und unteren Plattenrande (bei gleicher Feldintensität M) der Stromstärke J in der Platte proportional zu sein.

Noch besser gelangen die Beobachtungen mit einer Doppelplatte aus Wismuth. Zwei gleiche Platten, jede 3,5 cm lang, 2,5 cm breit und 0,043 cm dick, waren, mit ihren Flächen parallel nebeneinander, derart an zwei Kupferdrähte gelöthet, dass der Strom J sie getheilt durchfloss; der Plattenabstand war etwa 1 mm, und die Löthstellen des Thermoelementes wurden in den Zwischenraum, durch Glimmerblättchen beiderseits von den Platten wohl isolirt, am oberen und unteren Plattenrande eingeschoben.

Bei der Intensität des magnetischen Feldes $M = 6400$ ergab sich für $J = 1{,}76$ Amp. (Stärke des ungetheilten Stromes) im Mittel die Nadelausweichung $i = 17{,}3$ Scalentheile, für $J = 3{,}28$ Amp. aber $i = 32{,}2$; also die Wirkung sehr genau der Intensität des durch die Doppelplatte geleiteten Stromes proportional.

Es wurde ferner die Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Feldes untersucht; für:

$M = 4290$, $J = 3{,}05$ Amp. war $i = 20{,}3$ Scalentheile,
6250, $3{,}05$ „ „ $29{,}9$ „ ;

es ist also die Wirkung auch der Intensität des magnetischen Feldes proportional.

Wurde anstatt des galvanischen Stromes ein Wärmestrom durch die Platte geleitet, so zeigten die zwischen den Platten isolirt angebrachten Löthstellen des Thermoelementes

nicht die geringste Temperaturdifferenz, wenn das Magnetfeld in dem einen oder anderen Sinne erregt wurde. Die Empfindlichkeit des mit dem Thermoelemente verbundenen Galvanometers war bei den beschriebenen Versuchen eine solche, dass 1 Scalentheil Ausweichung einem Strome 0,14 Mikro-Ampère entsprach.

Analog wie ich das Auftreten einer electrischen Potentialdifferenz an den Rändern der von einem Wärmestrom durchflossenen Platte infolge der Wirkung magnetischer Kräfte als „thermomagnetischen Effect" bezeichnet habe, so möge die ungleiche Temperaturvertheilung, welche der Magnetismus in der vom galvanischen Strom durchflossenen Platte hervorruft, „galvanomagnetische Temperaturdifferenz" genannt werden.

Um zu ermitteln, ob sich in verschiedenen Wismuthplatten die neue Erscheinung in verschiedener Intensität zeigt, namentlich, ob in Wismuth, welches das Hall'sche Phänomen in grösserer Stärke liefert, auch die galvanomagnetische Temperaturdifferenz bedeutender ist, untersuchte ich eine zweite Doppelplatte (II); jede einzelne Platte hatte 7 cm Länge, 1,9 cm Breite und 0,079 cm Dicke; die früher erwähnte Doppelplatte (I) wurde auch auf dieselbe Breite 1,9 cm wie (II) gebracht. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war etwas geringer, als bei den früheren Versuchen, sodass die Nadelausweichung von 1 Scalentheil durch den Strom 0,182 Mikro-Ampère hervorgebracht wurde.

Mit der Doppelplatte (II) fand sich im Felde $M = 5900$ für den ungetheilten Strom:

$$J = 3{,}22 \text{ Amp.}, \quad i = 21{,}5 \text{ Scalentheile},$$
$$5{,}51 \text{ „} \qquad 36{,}4 \text{ „} \quad ;$$

andererseits war bei gleichem Strom $J = 4.50$ Amp., aber verschiedenen Feldstärken:

$$M = 4400, \quad i = 22{,}3 \text{ Scalentheile.}$$
$$6370, \qquad 32{,}5 \text{ „} \quad ,$$

wodurch sich wieder die Proportionalität des Thermostromes (i), also der Temperaturdifferenz der Ränder, mit J und M bestätigt.

Die Doppelplatte (I) dagegen gab für $J = 4{,}57$ Amp. und:

$M = 4360$, $i = 42{,}8$ Scalentheile,
6310, 61,3 „ .

Bezieht man die mit beiden Doppelplatten erhaltenen Resultate auf gleiche Gesammtintensität des die Platten durchfliessenden Stromes J und auf gleiche Stärke des magnetischen Feldes, so findet man, dass die erzeugten Temperaturdifferenzen der Plattenränder bei (I) und (II) im Mittel im Verhältniss 1,89 : 1 stehen. Nun ist die Breite von (I) und (II) die gleiche, die Dicken dagegen sind sehr verschieden (0,043 und 0,079 cm); die Querschnitte stehen also im Verhältniss 1 : 1,84: es scheint also hier bei gleicher Feldstärke M und gleicher Intensität des Gesammtstromes J die Temperaturdifferenz an den Rändern nahe dem Querschnitt (der Dicke) der Platten verkehrt proportional zu sein.

Das Wismuth, aus dem die Doppelplatten (I) und (II) hergestellt waren, hatte verschiedene Provenienz. Es wurden nun die Hall'schen Drehungsvermögen R für die einzelnen Platten bestimmt bei Feldstärken, welche den oben angegebenen nahe kommen; jede Platte hatte längs der kurzen Seiten ausgedehnte Electroden für den Hauptstrom, während in den Mitten der Langseiten am Plattenrande punktförmige (d. h. sehr wenig ausgedehnte) Electroden für den derivirten (Hall-) Strom angelöthet waren: es sind dies Kupferdrähte, die an den Enden zu ganz kleinen Oesen gebogen wurden. Die Platten befanden sich bei den Messungen in einem schmalen, mit Wasser (von Zimmertemperatur) gefüllten Troge, dessen Seitenwände aus Glimmerplatten gebildet waren, zwischen den Magnetpolen. Ich bezeichne die Einzelplatten, aus denen je eine Doppelplatte bestand, durch die beigesetzten Indices 1 und 2. Ich erhielt für:

Platte $(I)_1$	$M = 4240$,	$R = 5{,}42$;	$M = 6250$,	$R = 4{,}59$;
„ $(I)_2$	4220,	6,28;	6410,	5,18;
„ $(II)_1$	4200,	9,60;	6490,	8,54;
„ $(II)_2$	4220,	8,11;	6250,	7,36.

Die Platten $(I)_1$ und $(I)_2$ haben also bedeutend kleinere Drehvermögen als die Platten $(II)_1$ und $(II)_2$, bezogen auf gleiche Intensität des magnetischen Feldes; es ist für die

Doppelplatte (I) entsprechend den Feldstärken $M = 4220$ und 6330 die Grösse R ungefähr 5,8, resp. 4,9, während für die Doppelplatte (II) die betreffenden Werthe 8,9, resp. 7,9 sind. Die Drehvermögen von (I) und (II) stehen etwa im Verhältniss 1 : 1,6, während die „galvanomagnetischen Temperaturdifferenzen" bei (I) und (II), bezogen auf die gleiche Stromesdichtigkeit in den Platten nur wenig verschieden sind.

Um den an den Rändern der Platten im magnetischen Felde auftretenden Temperaturunterschied in Celsiusgraden auszudrücken, wurde die Ausweichung bestimmt, welche die Galvanometernadel bei 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen des Thermoelementes zeigte; dieselbe war nahe 47 Scalentheile. Demnach rief bei der Doppelplatte (I) die magnetische Feldintensität $M = 6310$, als der ungetheilte Strom $J = 4{,}57$ Amp. war, eine Temperaturdifferenz der Ränder von ungefähr 1,3° C. hervor. Dieses Resultat wurde noch durch Messung des Widerstandes der Leitung, welche Galvanometer und Thermoelement enthielt, controlirt; der letztere wurde 1,53 Ohm gefunden. In dem eben erwähnten Falle, wo der durch den Temperaturunterschied der Plattenränder erzeugte Thermostrom 61,3 Scalentheile Ausweichung gab, also seine Intensität 11,1 Mikro-Amp. betrug, war daher die electromotorische Kraft des Thermoelementes 17,0 Mikro-Volt. Durch Vergleich mit einem Clark'schen Normalelement wurde (nach der Compensationsmethode) die electromotorische Kraft des Thermoelementes für 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen zu nahe 13 Mikro-Volt bestimmt, sodass der Temperaturunterschied der Plattenränder hieraus ebenfalls zu 1,3° C. folgt.

Da man durch Erhöhung der Stromintensität J die Wirkung leicht noch beträchtlich vergrössern kann, so musste sie sich auch mit einer weniger empfindlichen thermometrischen Vorrichtung nachweisen lassen. Ich liess mir von dem hiesigen Glasbläser, Hrn. G. Eger, ein Differentialluftthermometer anfertigen; dieses besteht aus zwei kleinen flachen Glasgefässen, verbunden durch ein enges Glasrohr, welche in den Zwischenraum einer Wismuthdoppelplatte gebracht werden, sodass sie sich längs des oberen und unteren Randes

der Platten befinden. In das Glasrohr ist ein Tropfen Alkohol gebracht, der als Index dient. Jede einzelne Wismuthplatte war 7 cm lang, 2,9 cm breit und 0,082 cm dick; der Zwischenraum zwischen denselben war etwa 0,25 cm. Als ein Strom von der Gesammtintensität $J = 12{,}8$ Amp. durch die Platten floss, verschob sich der Alkoholindex, wenn der den Electromagnet erregende Strom commutirt wurde, um $9^1/_2$ cm, was einer Temperaturdifferenz von etwa 6° C. entspricht, welche im oberen und unteren Theile der Platten bei Umkehr der Feldrichtung auftritt; die Stärke des magnetischen Feldes war $M = 7700$. Aenderte man bei gleichbleibender Erregungsweise des Magnetfeldes nur die Richtung des Plattenstromes J, so zeigte sich dieselbe Verschiebung des Flüssigkeitsindex im Glasrohre.

Die Ursache der Ungleichheit der Temperatur in der Platte könnte in einer Verdichtung und Verdünnung der Stromcurven infolge der magnetischen Wirkung liegen. Es schien daher wichtig, dies durch ein directes Experiment zu prüfen; dasselbe gab jedoch keine sichere Entscheidung der Frage, obwohl es sehr wahrscheinlich wurde, dass eine Veränderung der Stromesdichte in den Plattentheilen durch magnetische Kräfte nicht eintritt.

Der Versuch, dessen Idee von Hrn. Prof. Boltzmann herrührt, bestand darin, dass in den Zwischenraum der eben erwähnten Wismuthdoppelplatte eine flache Inductionsspirale mit elliptisch gestalteten Windungen, von den Platten durch Glimmer sorgfältig isolirt, eingeschoben wurde; die Längsaxe der Windungen fiel mit der Längsrichtung der Doppelplatte zusammen. Es wurde nun durch letztere ein starker intermittirender Strom $J = 17$ Amp. hindurchgeleitet, die Enden der Inductionsspirale zu einem sehr empfindlichen Galvanometer geführt und durch einen Disjunctor entweder nur die Oeffnungs- oder nur die Schliessungsinductionsströme ins Galvanometer geleitet. Ich verwendete hierbei ein Instrument von Carpentier, das mir Hr. Dr. F. Streintz freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Da sich die Wirkung der durch den intermittirenden Strom in den oberen und unteren Theilen der Windungen inducirten Ströme nicht

genau aufhob, wurde die Galvanometernadel durch passende Schaltung eines Daniell'schen Elementes (zwischen zwei durch einen sehr kleinen Widerstand voneinander getrennte Stellen der Leitung) nahe auf die Ruhelage zurückgeführt. Es war dann zu erwarten, dass eine Verdichtung, resp. Verdünnung der Stromcurven im oberen oder unteren Theile der Platten durch eine Aenderung der Inductionswirkung angezeigt werde. Nun nahm zwar bei Erregung des magnetischen Feldes in dem einen oder anderen Sinne die Galvanometernadel verschiedene Einstellungen an, indess lagen beide auf derselben Seite der ohne Erregung des Feldes stattfindenden Ruhelage; auch bemerkte man, sobald die Doppelplatte zwischen die noch nicht erregten Eisenkerne gebracht wurde, jeden Einzelstoss, deren 6—7 in der Secunde erfolgten, durch eine kleine Zuckung der Nadel, weshalb ich zur Annahme neige, dass die Aenderungen der Nadelstellung von einer Rückwirkung der durch den intermittirenden Plattenstrom in der Masse der Eisenkerne erzeugten Inductionsströme herrührten. Die Bahnen der im Eisen verlaufenden Ströme werden durch die Magnetisirung desselben geändert und daher auch ihre Rückwirkung auf die Inductionsspirale alterirt. Ausserdem tritt bekanntlich im Wismuth eine starke Vermehrung des Leitungswiderstandes im magnetischen Felde auf; da diese bei beiden Richtungen des Feldes nicht genau gleich ist, überdies kaum vorausgesetzt werden darf, dass die einzelnen Theile der Platte homogen seien, so sind die beobachteten geringen Stellungsunterschiede der Galvanometernadel auch aus diesen Ursachen leicht erklärlich.[1])

Ich suchte nun durch einige messende Versuche den Einfluss festzustellen, welchen Breite und Dicke der Wismuthplatten auf die Grösse der zu beobachtenden Temperaturdifferenz der Ränder haben. Freilich können die Bestimmungen nur mehr oder weniger angenäherte sein, da die

1) Einige allerdings nur flüchtige Versuche Prof. Boltzmann's, nach dieser Methode die Frage zu entscheiden, ob in Geissler'schen Röhren der Strom selbst oder blos die Lichterscheinung durch den Magnetismus verschoben werde, ergaben bisher ebenfalls noch keine sicheren Resultate.

Temperaturbeobachtungen wegen der die Thermoelemente von den Platten trennenden Glimmerblättchen stets etwas fehlerhaft sind. Zuerst verwendete ich zwei Doppelplatten D_1 und D_2 (s. Fig. 1), die derart aneinander gelöthet waren, dass ihre Mittellinien zusammenfielen, und welche von demselben galvanischen Strom J hintereinander durchflossen wurden. Die Länge jeder Doppelplatte war nahe 1,8 cm, die Breiten resp. 4,13 und 2,15 cm, jede einzelne Wismuthplatte hatte 0,063 cm Dicke. Die Löthstellen der Thermoelemente befanden sich wieder in der Mitte des oberen und unteren Randes jeder Doppelplatte. Bei dem (ungetheilten) Strome $J = 8{,}15$ Amp. und der absoluten Feldstärke $M = 7150$ war die Temperaturdifferenz für die Doppelplatte D_1 durch eine Nadelausweichung von 97,2 Scalentheilen an dem mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometer gemessen, wenn die Magnetisirung des Electromagnets in die entgegengesetzte verwandelt wurde; brachte man das Thermoelement von D_2 mit dem Galvanometer in Verbindung, so beobachtete man eine Ausweichung von 173 Scalentheilen. Da der Widerstand der Leitung (Thermoelement und Galvanometer) bei beiden Versuchen nicht genau der gleiche war, sondern derselbe im ersten Falle 1,67, im zweiten aber 1,80 S.-E. betrug[1]), so ist das Verhältniss der galvanomagnetischen Temperaturdifferenzen an D_1 und D_2, hervorgebracht durch den gleichen Gesammtstrom J und das gleiche magnetische Feld, $= 97{,}2 . 1{,}67 : 173 . 1{,}80$, d. i. 1 : 1,92; es gibt also das schmälere Plattenpaar die grössere Temperaturdifferenz.

Genau dasselbe Verhältniss lieferte ein zweiter Versuch, wo die Widerstände der Thermoelemente einander nahe gleich waren, sodass Thermoelement und Galvanometer für D_1 : 1,67, für D_2 : 1,72 S.-E. Widerstand hatten; beim Strom $J = 7{,}74$ Amp. und dem Felde $M = 8290$ erhielt man Nadelausweichungen von 99,9 und 186,5 Scalentheilen, daher das Verhältniss der Temperaturdifferenzen an D_1 und D_2 $= 99.9 . 1{,}67 : 186{,}5 . 1{,}72 = 1 : 1{,}92$. Dieses Verhältniss ent-

1) Der Unterschied der Widerstände rührt daher, dass der Neusilberdraht und die dünnen Kupferdrähte der Thermoelemente an beiden Doppelplatten verschiedene Längen hatten.

spricht sehr genau dem reciproken Verhältnisse der Plattenbreiten (2,15 : 4,13 = 1 : 1,916).

Darauf wurde die Breite der ersten Doppelplatte D_1 auf 1,42 cm reducirt, sodass diese schmäler war als D_2; nun waren die galvanomagnetischen Effecte der beiden Doppelplatten einander ungefähr gleich, es überwog sogar die Wirkung der breiteren Platte um mehrere Procente.

Der Umstand, dass bei diesen Versuchen die Breite der Platten grösser oder noch beiläufig ebenso gross wie ihre Länge war, kann die Resultate stark beeinflussen. Um daher einfachere Verhältnisse zu haben, auch den eventuellen Einfluss der Verschiedenartigkeit des Materials möglichst zu verringern, stellte ich Messungen mit einer Doppelplatte an, wobei Breite und Dicke der Einzelplatten verändert wurden, und zugleich die Länge der Platten die Breite derselben stets erheblich übertraf.

Die Dimensionen dieser neuen Doppelplatte waren ursprünglich: Länge 5,4, Breite 1,82, mittlere Dicke jeder Einzelplatte 0,182 cm. Bei der Commutirung des magnetischen Feldes $M = 7600$ und der (Gesammt-) Stromstärke $J = 7{,}45$ Amp. gab die hervorgerufene Temperaturdifferenz der Plattenränder 106 Scalentheile Stellungsunterschied der Nadel des Galvanometers; die für $J = 1$ Amp. entfallende Wirkung ist daher 14,2 Scalentheile. Beide Wismuthplatten wurden sodann von den Kupferdrähten losgelöthet und durch Befeilen auf die mittlere Dicke 0,088 cm gebracht; darauf ward der Versuch bei gleichem M wiederholt. Die Stromintensität war $J = 7{,}38$ Amp., der Stellungsunterschied der Nadel 183 Scalentheile, also die auf $J = 1$ Amp. bezogene Wirkung jetzt 24,8 Scalentheile. Das Verhältniss der Temperaturdifferenzen ist daher in beiden Fällen 1 : 1,75, das reciproke der Plattendicken 1 : 2,07.

Ferner verringerte ich die Breite der Doppelplatte auf 1,08 cm und beobachtete bei gleichem M wie oben für $J = 3{,}85$ Amp. einen Thermostrom, der bei Feldcommutirung die Nadelstellung um 113,7 Scalentheile verschob, während für $J = 7{,}22$ Amp. die entsprechende Verschiebung 208 Scalentheile ausmachte. Als Maass der Temperaturdifferenz der

Ränder folgt für $J = 1$ Amp., beziehungsweise 29,5 und 28.8, also im Mittel 29,2 Scalentheile. Der Effect ist somit von 1 auf 1,18 gestiegen, während die Breite der Doppelplatte im Verhältniss von 1,68 : 1 abnahm. Ist also die Platte stets bedeutend länger als breit, so geht bei verschiedener Breite und Dicke derselben die beobachtete Temperaturdifferenz der Ränder nicht einfach der Stromdichtigkeit proportional, sondern sie wächst langsamer als diese.

Sämmtliche Beobachtungen sind natürlich bei beiden Richtungen des Stromes J in den Platten gemacht; die in beiden Fällen auftretenden Wirkungen differirten meist nur wenig voneinander, und es wurde der Mittelwerth genommen; die Ablesung des Nadelstandes geschah 1 Minute nach der Commutirung des den Electromagnet erregenden Stromes.

Ausser Wismuth untersuchte ich noch einige andere Substanzen und fand das neue Phänomen sehr deutlich auftretend in einer Platte aus reinem Tellur (Länge 3,5, Breite 2,2, Dicke 0,14 cm). Als Electroden für den Strom J dienten angeschmolzene Platindrähte. Da ich nur eine einzelne Platte besass, so waren die Löthstellen des Thermoelementes einfach an die Mitten der freien Ränder, durch Glimmer vor der directen Berührung des Tellurs geschützt, angelegt.

Bei den ersten Versuchen leitete ich einen verhältnissmässig starken Strom $J = 3$ Amp. durch die Platte, welche sich dabei bedeutend erwärmte; es musste die Nadel des Galvanometers mit Hülfe des compensirenden Daniell'schen Elementes (s. o.) in die Nähe der Ruhelage zurückgeführt werden. Beim Erregen des magnetischen Feldes $M = 5430$ in dem einen und dem anderen Sinne erhielt ich in beiden Fällen und für beide Richtungen des Stromes J Ausweichungen der Nadel nach derselben Seite der Scala, aber von sehr verschiedener Grösse. Unter Beibehaltung der oben (p. 740) angenommenen Bezeichnungen war z. B.:

A) $i = 120 +$	B) $i = 12 +$
$14 +$	$116 +$

Die Einstellungen geschahen nicht mit derselben Regelmässigkeit, wie bei Wismuth; auch verschob sich die Ruhelage (bei unerregtem Felde) allmählich. Jedenfalls zeigt sich aber

ein Einfluss des Magnetismus auf die Wärmevertheilung in der Tellurplatte.

Bei einem anderen Versuche war die Intensität des Stromes $J = 0{,}96$ Amp., dagegen jene des Feldes $M = 6750$. Nun erfolgten bei den entgegengesetzten Erregungsweisen des Magnetfeldes die Nadeleinstellungen zu beiden Seiten der (ohne Felderregung stattfindenden) Ruhelage mit ziemlicher Regelmässigkeit, doch waren die Ausweichungen nach den beiden Seiten nicht gleich gross. Floss der Strom J in der entgegengesetzten Richtung durch die Platte, so waren auch die Nadelausweichungen nach entgegengesetzten Seiten bei derselben Erregungsweise des magnetischen Feldes. Die der Feldcommutirung entsprechenden Stellungsunterschiede der Magnetnadel differirten voneinander, je nach der Richtung des Stromes J. Es zeigte sich, dass die Temperaturdifferenz der Plattenränder unter den angegebenen Verhältnissen bei der Commutirung der Feldrichtung ungefähr 1° C. erreichte, und zwar entsprach die Erscheinung dem Sinne nach jener beim Wismuth.

Es sei mir bei dieser Gelegenheit zu bemerken gestattet, dass ich im Tellur auch transversalen „thermomagnetischen Effect" beobachtet habe; derselbe tritt ebenfalls in demselben Sinne auf wie im Wismuth.[1]) Es wurde beim Versuch die eben beschriebene Tellurplatte verwendet; die zum Galvanometer führenden, für den thermomagnetischen Strom dienenden Electroden waren dünne Platindrähte, in der Mitte der Langseiten der rechteckigen Platte mit einer Stichflamme angeschmolzen. Zur Erzeugung des Wärmestromes in der Platte wird letztere längs der kurzen Seiten von Kupferröhren umfasst, deren Querschnitt die Gestalt Fig. 2 hat; durch eine Röhre fliesst Eiswasser, durch die andere strömt Wasserdampf. Ebenso wie bei den früheren Versuchen war die Platte allseitig mit Watte umgeben.

1) Das Drehungsvermögen R des Tellurs hat jedoch entgegengesetztes Vorzeichen, als jenes von Wismuth (Wien. Ber. **94.** p. 597 u. 828. 1886); für die erwähnte Platte ist es beiläufig + 500. Soweit meine bisherigen Beobachtungen reichen, nimmt für Tellur R nicht ab mit wachsender Feldstärke M.

Da die an die Tellurplatte angeschmolzenen Platindrähte mit dieser ein empfindliches Thermoelement bilden und die beiden Ableitungsstellen nicht genau auf einer Isotherme liegen, so musste der vorhandene Thermostrom zunächst auf die schon wiederholt erwähnte Weise compensirt werden. Bei abwechselndem Schliessen und Oeffnen des das Magnetfeld ($M = 3460$) erregenden Stromes traten dauernde Ausweichungen der Galvanometernadel, je nach dem Sinne der Felderregung nach entgegengesetzten Seiten auf; doch waren sie ihrer Grösse nach sehr verschieden (beim Schliessen und Oeffnen des Magnetstromes in dem einen Sinne 59, bei der entgegengesetzten Art der Felderregung aber 104 Scalentheile; bei Commutirung des Feldes 166 Scalentheile). Von der Eintrittsstelle des Wärmestromes in die Tellurplatte gelangt man zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes durch eine Bewegung gegen die Richtung der Ampère'schen Ströme des Feldes. Die electromotorische Kraft, welche den thermomagnetischen Strom veranlasst, betrug bei dem beschriebenen Versuch nahe 150 Mikro-Volts für die Commutirung des Magnetfeldes.

Auf galvanomagnetischen Effect untersuchte ich ferner chemisch reines Antimon, fand jedoch bei einer Doppelplatte dieses Metalls (Breite 2, Dicke 0,14 cm) nur eine äusserst geringe Temperaturdifferenz; auch hier war die Erscheinung in demselben Sinne wie bei Wismuth und Tellur. Der Strom J war circa 15 Amp., M etwa 7800. Bei zwei anderen Doppelplatten aus käuflichem Antimon konnte ich nicht mit Sicherheit eine Temperaturdifferenz an den Rändern constatiren.

Ebensowenig gelang es mir, bei Verwendung von Doppelplatten aus Eisen, Nickel und Cobalt (gewalzte Bleche) eine Spur einer Wirkung zu finden, obgleich ich kräftige Ströme (10—15 Amp.) anwendete, und die benutzten Blechplatten sehr dünn waren.

Bei den Versuchen mit Sb, Fe, Ni und Co bediente ich mich des Carpentier'schen Galvanometers.

Infolge der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz muss die Hall'sche Wirkung sowohl bei Wismuth als bei

Tellur zu klein erscheinen. Die an die Platten gelötheten Kupfer- oder Platindrähte, welche den derivirten (Hall-) Strom ableiten, bilden nämlich mit diesen ein Thermoelement, dessen electromotorische Kraft — wegen der extremen Stellung von Wismuth und Tellur in der thermoelectrischen Reihe — stets jener der Hall'schen Wirkung entgegengerichtet ist. Es liess sich dies für Wismuth sehr deutlich durch folgende Versuche nachweisen.

Eine grosse rechteckige Platte (Länge 6,5, Breite 2,5, Dicke 0,093 cm) aus sehr reinem Wismuth, welches ich neuerlich durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Oberbergrathes Dr. Cl. Winkler erhielt[1]), war in der gewöhnlichen Weise längs der kurzen Seiten mit Electroden für den Hauptstrom versehen; in den Mitten der Langseiten besass sie Vorsprünge von fast 3 cm Länge, an welche die Kupferdrähte für die derivirte Leitung gelöthet wurden. Diese Platte befand sich, mit Watte umgeben, zwischen den Magnetpolen, und es wurde zunächst für eine Reihe von Scheidekräften M das Drehungsvermögen R bestimmt (s. w. u.). Die Nadel des Galvanometers, an welchem die Hall'schen Ströme beobachtet wurden, erreichte etwa 10 Secunden nach der Erregung (resp. Commutirung) des magnetischen Feldes ihre definitive Einstellung; es wurde dann sofort die Ablesung genommen. Die Einstellungen änderten sich auch kaum, wenn man noch etwa $^1/_2$ Minute wartete; mitunter zeigte sich allerdings eine kleine Abnahme der Intensität des Hall-Stromes um $^1/_3$—$^1/_2$ Proc., welche aber wahrscheinlich auf Rechnung einer geringen Abnahme des Feldstärke gesetzt werden kann. Als jedoch die langen Vorsprünge der Platte, welche die „Hall-Electroden" bilden, 2—3 mm vom Plattenrande entfernt abgeschnitten wurden, und die Kupferdrähte nunmehr an diese

1) Hr. Hüttenmeister F. Bischoff auf dem Blaufarbenwerk Pfannenstiel bei Aue in Sachsen, hatte zufolge der Bitte des Hrn. Dr. Winkler die sorgfältige Reinherstellung des Metalles (sechsmalige Fällung als basisches Chlorwismuth und dessen schliessliche Reduction) gütigst besorgt. Beiden Herren bin ich für ihre liebenswürdige Unterstützung zu wärmstem Danke verpflichtet.

kurzen Kreuzesarme festgelöthet waren, zeigte sich eine sehr bemerkliche Abnahme der galvanometrischen Wirkung, wenn man nach Commutirung der magnetischen Feldrichtung einige Zeit wartete. So war z. B. beim Wechsel der Feldrichtung $M = 8170$, als der Hauptstrom die Intensität $J = 0{,}70$ Amp. hatte, der Unterschied der Nadeleinstellungen, wenn man sofort, nachdem die Nadel zur Ruhe gekommen, ablas, $\Delta_0 = 221{,}6$ Scalentheile; wartete man aber noch je $^1/_2$ Minute, so änderten sich die Einstellungen langsam, und der Stellungsunterschied war dann nur $\Delta_1 = 214{,}5$ Scalentheile: es trat also eine Abnahme der Hall'schen Stromintensität von mehr als 3 Proc. auf. Beim Strom $J = 1{,}50$ Amp. waren die Werthe $\Delta_0 = 470{,}3$ und $\Delta_1 = 455{,}3$ Scalentheile, was ungefähr derselben Abnahme entspricht; auch beim schwachen Strom $J = 0{,}21$ Amp. betrug sie während $^1/_2$ Minute circa $2^1/_2$ Proc. ($\Delta_0 = 67{,}0$, $\Delta_1 = 65{,}4$).

Die Wismuthplatte wurde sodann in den schmalen, oben erwähnten Trog mit Glimmerwänden gebracht und in diesem zwischen die Pole gestellt. Als der Trog noch nicht mit Wasser gefüllt war, ergab sich im Felde $M = 4880$, $\Delta_0 = 367{,}1$, $\Delta_1 = 356{,}0$ Scalentheile; wurde in den Trog Wasser von Zimmertemperatur eingefüllt, so waren unter sonst gleichen Umständen $\Delta_0 = 388{,}6$, $\Delta_1 = 387{,}5$, also nur sehr geringe Abnahme.

Diese Beobachtungen zeigen den Einfluss, den der durch galvanomagnetische Temperaturdifferenz erzeugte Thermostrom (zwischen Wismuth und Kupfer) auf die Bestimmung des Drehvermögens haben kann, wenn man nicht durch Umgeben der Platten mit Wasser die Temperaturunterschiede an den Electroden der derivirten Leitung vermindert oder sehr lange Vorsprünge als Hall-Electroden verwendet.

Noch eine andere, sehr auffallende Erscheinung, nämlich die von mir und Nernst beobachtete Thatsache, dass die Hall'sche Wirkung im Wismuth bei Steigerung der Feldintensität sogar geringer werden kann, lässt sich durch den galvanomagnetischen Effect erklären. Bei den von uns untersuchten Platten waren die Stellen, wo die Kupferdrähte der derivirten Leitung an die seitlichen Vorsprünge der

Platten gelöthet waren, nahe den Plattenrändern gelegen, und die Platten befanden sich frei in der Luft, da wir, um möglichst kräftige Magnetfelder zu erzielen, die Polflächen so nahe stellten, dass das Zwischenbringen eines Troges nicht anging. Wir bemerkten, dass das Product RM bei Steigerung von M ein Maximum erreichte, um darauf abzunehmen[1]); RM bedeutet die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung in absolutem Maasse, wenn die Platte die Dicke von 1 cm und der dieselbe durchfliessende Strom die Intensität 1 (cm gr sec) hätte. Da die galvanomagnetische Temperaturdifferenz der Feldstärke proportional zu wachsen scheint, während die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung hinter der Proportionalität mit M bedeutend zurückbleibt, so vermuthete ich, dass dieser Ursache der eben erwähnte Verlauf der Werthe RM zuzuschreiben sei. Ich brachte die Platte, welche in der citirten Abhandlung als „Wismuth Nr. 4" bezeichnet ist, bei der das Maximum von RM schon bei verhältnissmässig geringer Feldintensität sich gezeigt hatte, im Troge zwischen die Magnetpole. War der Trog nicht mit Wasser gefüllt, so zeigte sich ein Maximum des Effectes, wenn man den Strom des Electromagnets allmählich stärker machte; dagegen trat es nicht auf, als der Trog mit Wasser gefüllt war. Die Vorsprünge für die derivirte Leitung waren an dieser Platte sehr kurz und breit, sodass die Löthstellen der Kupferdrähte sehr nahe den Rändern lagen. An der Platte mit den langen Kreuzesarmen aus dem neuen Wismuth von Dr. Winkler zeigte sich kein Maximum der Hall'schen Wirkung, obwohl die Polflächen des Electromagnets möglichst einander genähert wurden, und der den Electromagnet erregende Strom von zwölf grossen Bunsen'schen Elementen geliefert war. Eine Reihe zusammengehöriger Werthe von M und R für diese Platte enthält die folgende Tabelle:

M	860	1650	2520	3640	6080	8170	9830	11 100
R	10,70	10,27	9,50	8,72	7,14	6,116	5,405	4,949
$R.M$	—	—	23 940	31 740	43 410	49 970	53 130	54 930

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. **94.** p. 593 u. 600. 1886. Exner's Rep. **23.** p. 121 u. 127. 1886.

Endlich dürfte auch die gelegentlich gemachte Wahrnehmung[1]), dass das Zustandekommen der Hall'schen Wirkung einige Zeit zu erfordern schien — was besonders bei der erwähnten Platte Nr. 4 auffallend war — auf galvanomagnetischen Temperaturunterschied sich zurückführen lassen.

Hr. Prof. L. Boltzmann hat für die neue Erscheinung eine theoretische Beschreibung versucht[2]), welche ich mit seiner gütigen Erlaubniss hier mittheile.

Am einfachsten erscheint die Annahme, dass ein electrischer Strom in einer im magnetischen Felde befindlichen Wismuth- (oder Tellur-) Platte auf die Wärme eine forttreibende Wirkung ausübt, die auf seiner Richtung und auf der der Kraftlinien senkrecht steht, in ähnlicher Weise, wie nach Sir W. Thomson's Vorstellung durch den Strom in jedem Leiter Wärme in der Richtung des Stromes oder in der entgegengesetzten fortgeführt wird. Die Wärmemenge, welche infolge dieser (transversalen) Wirkung in jedem Punkte der Platte durch die Flächeneinheit getrieben wird, kann jedenfalls nur eine Function der daselbst herrschenden Stromesdichtigkeit J_1, der Feldintensität M und des Winkels zwischen Stromesrichtung und Magnetkraft sein. Wir wollen annehmen, dass dieser Winkel stets ein rechter sei. Dann ist es jedenfalls am einfachsten, dieser Function die Form aJ_1M zu ertheilen (was auch durch die Versuche erwiesen wurde). Die Wirkung in einer langen rechteckigen Platte im homogenen Magnetfelde berechnet sich dann in folgender Weise, wenn man vorläufig von einer Veränderung der Wärmefortführung in der Richtung des Stromes, also des Thomson-Effectes, durch den Magnetismus vollständig absieht (dessen Wirkung übrigens in einer langen Platte nur an den beiden Enden Temperaturveränderungen hervorrufen könnte).

Sei λ die Länge, β die Breite, δ die Dicke der Platte; in der Richtung von λ fliesse der Strom von der Gesammtintensität $J = J_1\beta\delta$, die Magnetkraft wirke in der Richtung

1) l. c. p. 597.

2) L. Boltzmann, Anz.d. kais. Acad. d.W. in Wien Nr.VIII. p. 71. 1887.

von δ; senkrecht auf beide, also in der Richtung β, sei die Abscissenaxe gezogen, und der Mittelpunkt der Platte sei der Coordinatenursprung. Wenn ferner k_i das Wärmeleitungsvermögen der Plattensubstanz, k_a die Wärmeabgabsconstante an die Umgebung, deren Temperatur überall als gleich vorausgesetzt wird, und ϑ den Ueberschuss der Temperatur eines Punktes der Platte über die der Umgebung bezeichnen, so ist die Wärmemenge, welche durch einen zur Abscissenaxe senkrechten Querschnitt, dessen Abscisse x ist, in der Richtung der wachsenden x in der Zeiteinheit hindurchfliesst:

$$Q = -k_i \lambda \delta \frac{d\vartheta}{dx} + aJ_1 M \lambda \delta.$$

Die Constante a ist positiv, wenn die Wärme durch die Magnetkraft $+M$ bei der Stromesrichtung $+J$ in der Richtung der positiven x getrieben wird. In der Schicht der Platte, welche zwischen den beiden Querschnitten x und $x + dx$ liegt, sammelt sich infolge des Wärmestromes in der Zeiteinheit die Wärmemenge:

$$q_1 = -\frac{dQ}{dx} \cdot dx = k_i \lambda \delta \frac{d^2\vartheta}{dx^2} \cdot dx$$

an; in derselben Schicht entwickelt der Strom in der Zeiteinheit die Joule'sche Wärmemenge:

$$q_2 = \gamma J_1^2 \cdot \frac{\lambda \delta dx}{\varkappa};$$

hierbei ist $\varkappa$ die specifische Leitungsfähigkeit und γ die Wärmemenge, welche der Strom 1 in der Zeiteinheit im Widerstande 1 entwickelt.

Die Wärmemenge, welche die beiden Seiten dieser Schicht in der Zeiteinheit an die Umgebung abgeben, ist:

$$q_3 = 2k_a \lambda \vartheta dx,$$

da die gesammte, Wärme abgebende Fläche den Inhalt $2\lambda dx$ hat.

Für den stationären Zustand muss:

$$q_1 + q_2 = q_3$$

sein, was für ϑ die Differentialgleichung liefert:

$$k_i \delta \frac{d^2\vartheta}{dx^2} = 2k_a \vartheta - \frac{\gamma}{\varkappa} J_1^2 \delta. \tag{1}$$

deren allgemeines Integral ist:

$$(2) \qquad \vartheta = \frac{\gamma J_1^2 \delta}{2 \varkappa k_a} + A e^{2bx} + B e^{-2bx},$$

wo $b = \sqrt{k_a / 2 k_i \delta}$ ist.

Da an den beiden Endquerschnitten, für welche $x = \pm \beta/2$ ist, keine Wärmeanhäufung stattfinden darf, so erhält man die beiden Gleichungen:

$$(3) \qquad \begin{cases} -k_i \frac{d\vartheta}{dx} + a J_1 M = k_a \vartheta & \text{für} \quad x = +\frac{\beta}{2}, \\ -k_i \frac{d\vartheta}{dx} + a J_1 M = -k_a \vartheta & \text{für} \quad x = -\frac{\beta}{2}. \end{cases}$$

Bestimmt man aus den Gleichungen (3) die Integrationsconstanten A und B und setzt weiter zur Abkürzung:

$$\mu = (k_a + 2 k_i b) e^{b\beta}, \qquad \nu = (k_a - 2 k_i b) e^{-b\beta},$$

so ergibt sich:

$$(4) \quad \vartheta = \frac{\gamma J_1^2 \delta}{2 \varkappa k_a} \left[1 - \frac{k_a}{\mu + \nu} (e^{2bx} + e^{-2bx}) \right] + \frac{a J_1 M}{\mu - \nu} (e^{2bx} - e^{-2bx}).$$

Da der erste Theil dieser Gleichung den Gleichungen (1) und (3) genügt, wenn $a = 0$ gesetzt wird, so stellt er die Temperaturerhöhung in der Platte infolge der Joule'schen Wärme dar; der zweite Theil dagegen ist die durch die Einwirkung des Magnetismus hervorgerufene Temperaturerhöhung, welche sich über die früher erwähnte superponirt. Die Temperaturdifferenz Δ an den beiden Plattenrändern ist, wenn man in die Formel an Stelle von J_1 die direct beobachtete Stromintensität J einführt:

$$(5) \quad \Delta = \frac{2 a J M}{\beta \delta (\mu - \nu)} (e^{b\beta} - e^{-b\beta}) = \frac{2 a J M (e^{b\beta} - e^{-b\beta})}{\beta \sqrt{2 \delta k_a k_i} (e^{b\beta} + e^{-b\beta}) + k_a \beta \delta (e^{b\beta} - e^{-b\beta})},$$

welcher Ausdruck sich in dem Falle, wo $b\beta$ gross gegen die Einheit ist, auf:

$$\Delta = \frac{2 a J M}{\beta \sqrt{2 \delta k_a k_i} + k_a \beta \delta}$$

reducirt; ist dagegen $b\beta$ klein, so wird:

$$\Delta = \frac{a J M}{k_i \delta}.$$

Für eine beliebig gestaltete Platte tritt an die Stelle der Gl. (1) die Gleichung:

$$k_i \delta \left(\frac{d^2\vartheta}{dx^2} + \frac{d^2\vartheta}{dy^2} \right) = 2 k_a \vartheta - \frac{\gamma \delta}{\varkappa} (u^2 + v^2),$$

und für den Rand der Platte gilt die Bedingung:

$$- k_i \frac{d\vartheta}{dN} + a S_1 M = k_a \vartheta,$$

wo u und v die Stromesdichtigkeitscomponenten nach den beiden Coordinatenaxen sind, N die nach aussen an den Plattenrand gezogene Normale und S_1 die Stromesdichtigkeit in einem Punkte des Randes, im Sinne der Feldströme gezählt, bedeuten, falls man der Constante a (für Wismuth und Tellur) das positive Zeichen gibt.

Die Gleichungen zeigen manche Analogie mit den in der Theorie des Hall'schen Phänomens vorkommenden[1]), sobald man $k_a = 0$ setzt; die Constante a, das Wärmeleitungsvermögen k_i und die Temperatur ϑ spielen dann dieselbe Rolle, wie in der letzteren Theorie das Drehungsvermögen R, das electrische Leitungsvermögen $\varkappa$ und das Potential p.

Um die Resultate meiner oben (p. 748) mitgetheilten Versuche mit der Formel (5) zu vergleichen, bestimmte ich das Verhältniss $k_a : k_i$ für die angewendete Wismuthdoppelplatte auf bekannte Weise und fand dasselbe aus einigen Versuchen, bei denen sich die Platte zwischen den Magnetpolen befand und allseitig dicht mit Watte umgeben war, etwa $= 0{,}10$; für k_a erhielt ich durch Beobachtung der Erwärmung der von einem bekannten Strom durchflossenen Platte mit Hülfe ihres ebenfalls bekannten Widerstandes den Werth 0,0015 (cm gr cal sec). Nach Formel (5) (in welcher nun δ die Gesammtdicke der beiden Einzelplatten bedeutet) berechnet sich dann das Verhältniss der Temperaturdifferenzen der Ränder bei gleicher Stromintensität J und gleicher Stärke des Magnetfeldes M für den Fall verschiedener Dicke aber gleicher Breite der Doppelplatte zu 1,83, gegen 1,75 beob-

1) Boltzmann, Wien. Ber. 94. p. 644. 1886.

achtet; für den Fall verschiedener Breite, aber gleicher Dicke findet sich das Verhältniss 1,17, während 1,18 beobachtet wurde.

Bezüglich des angegebenen Werthes für die Wärmeabgabsconstante wäre zu bemerken, dass nach den Beobachtungen von H. Weber[1]) für Neusilber in Luft k_a nur etwa 0,0003 ist; meine Bestimmungen können zwar nicht Anspruch auf Genauigkeit erheben, indess habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass die Wärmeabgabe der mit Watte umgebenen, zwischen den nahe gestellten Polflächen befindlichen Platte in der That weitsaus (fast $2^1/_2$ mal) grösser ist, als wenn die Doppelplatte frei in der Luft steht. Für k_i folgt aus meinen Zahlen der Werth 0,015 (cm gr cal sec), welcher zwischen den von L. Lorenz[2]) (0,017) und H. F. Weber[3]) (0,011) angegebenen Werthen liegt.[4])

Ein flüchtiger Versuch, das Verhältniss der Temperaturdifferenzen an den Rändern und an Stellen näher der Mittellinie einer Wismuthdoppelplatte zu bestimmen, lieferte eine nur geringe Uebereinstimmung mit der Formel (4), was sich jedoch zum Theil daraus erklären liesse, dass von den Rändern der Platte her den tiefer gegen die Mitte eingeschobenen Löthstellen des Thermoelementes (durch den gut leitenden Kupferdraht) eine beträchtliche Wärme zugeführt wurde. Die Beobachtungen sollen demnächt unter günstigeren Versuchsbedingungen wiederholt werden.

1) Heinr. Weber, Pogg. Ann. **146**. p. 257. 1872.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**. p. 422, 584. 1881.

3) H. F. Weber, Vierteljahresschrift d. Zürich. nat. Ges. **25**. p. 184. 1880.

4) Das electrische Leitungsvermögen fand sich für das in Plattenform gegossene Wismuth bedeutend kleiner, als es gewöhnlich angegeben wird.

II. *Ueber die electromotorischen Kräfte, welche durch den Magnetismus in von einem Wärmestrome durchflossenen Metallplatten geweckt werden; von Walther Nernst.*

(Inauguraldissertation.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—5.)

1. Einleitung.

Die kürzlich von Hrn. Prof. v. Ettingshausen und mir gelegentlich einer Experimentaluntersuchung über das Hall'sche Phänomen, bei welcher ich die Ehre hatte, Mitarbeiter meines hochverehrten Lehrers sein zu dürfen, beobachteten neuen und von uns mit dem Namen „thermomagnetischen" belegten electromotorischen Kräfte[1]) treten in magnetisirten Metallplatten auf, wenn dieselben von einem Wärmestrom durchflossen werden, und zwar sowohl senkrecht zur Richtung, als auch in Richtung des Wärmegefälles.

Wir fanden also, dass in einer Metallplatte, welche sich senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes befindet, einerseits zwei isotherme, andererseits zwei auf derselben Wärmestromlinie gelegene Punkte eine Potentialdifferenz aufweisen, und zwar von wesentlich verschiedener Natur. Die erstere — der „Transversaleffect" — ist angenähert der Intensität des Feldes proportional und commutirt sich mit der Richtung desselben; die zweite — der „Longitudinaleffect" — ist von der Richtung des Feldes unabhängig und wächst angenähert mit dem Quadrate der Feldstärke. Jene hängt wesentlich ab von den Dimensionen der Platte und dem Wärmegefälle, letztere ist von der Gestalt der Platte unabhängig und nur bedingt durch die Temperatur der Electroden. Den Transversaleffect wiesen wir mit Sicherheit in Wismuth, Antimon, Nickel, Cobalt und Eisen nach, und zwar trat er bei Eisen in dem Sinne auf, dass man von der

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Anz. 16. Mai 1886. Nr. 13. Wied. Ann. 29. p. 343. 1886. Zeitschrift für Electrotechnik 1886. p. 549.

Richtung des Wärmegefälles zur Richtung des Potentialgefälles in der Platte durch eine Drehung um 90° im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme gelangte. Bei den anderen vier Metallen war seine Richtung die entgegengesetzte. Den longitudinalen Effect zeigte nur Wismuth, und zwar trat er bei verschiedenen Wismuthsorten bald im Sinne, bald entgegengesetzt der Richtung des Wärmeflusses auf. Beide Effecte sind von der Natur der Electrodendrähte unabhängig und treten momentan mit Erregung des Feldes auf.

In Folgendem mögen die Untersuchungen beschrieben werden, welche ich in weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes im physikalischen Laboratorium der Universität Würzburg ausführte, wozu Hr. Prof. F. Kohlrausch mir gütigst Gelegenheit gab. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für alle mir zu Theil gewordene Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

2. Beschreibung der Apparate.

Von bei dieser Untersuchung in Anwendung gekommenen Apparaten erwähne ich den Electromagnet, welcher nach Ruhmkorff mit vertauschbaren Polen und verschiebbaren Polkernen eingerichtet war. Der Widerstand der beiden aus 0,3 cm dickem Kupferdrahte gewickelten Rollen betrug hintereinander geschaltet 1,17 S.-E.; den Strom lieferten 1 — 10 grosse Bunsen'sche Elemente; in der Leitung des magnetisirenden Stromes befand sich ausserdem eine electromagnetische Stromwage nach Hrn. Prof. F. Kohlrausch und ein für starke Ströme eingerichteter Rheostat, durch welchen die Feldstärken rasch hintereinander variirt werden konnten. Als Pole kamen zur Verwendung zwei Paar cylindrische (Höhe und Durchmesser 1,4, 6,5 und 1,2, 3,5 cm) und ein Paar conisch zulaufende, oben abgeplattete Spitzpole (Höhe 4,6, Durchmesser der Endflächen 1,2 cm). Bezogen auf gleichen Abstand der Polflächen (0,55 cm) und gleiche Intensität des magnetisirenden Stromes (0,22 C.-G.-S.) erhielt ich als Werthe der Feldintensität zwischen den Polflächen:

Grosse Flachpole	4030[1]),
Kleine Flachpole	4490,
Abgeplattete Spitzpole . .	4950.

Diese Feldstärken wurden in bekannter Weise vermittelst der Inductionswirkung auf einen für diesen Zweck genügend kleinen kreisförmigen Inductor (1 cm Durchmesser) bestimmt. Wie man hieraus sieht, verliert man nicht sehr an Feldintensität, wenn man die Polflächen grösser nimmt, und hat dafür den bei Untersuchungen, wie die vorliegende, nicht zu unterschätzenden Vortheil eines ausgedehnteren Feldes, in welchem die Intensität weniger variirt, als bei Polen von kleinerem Durchmesser. Zwischen den grossen Polen war bis nahe zum Rande hin das Feld als merklich homogen anzusehen. So wurden mit dem oben erwähnten Inductor bei einem Abstande der Polflächen von 1 cm an drei sehr verschiedenen Punkten des Feldes folgende Werthe der Intensität (in Scalentheilen) gewonnen: 134,6, 134,7, 134,4. Nur am Rande ist die Intensität in der Nähe der beiden Polflächen etwas grösser als zwischen ihnen, doch so, dass auch am Rande der mittlere Werth der Feldintensität demjenigen in der Mitte sehr nahe kommt.

Die Bestimmung des Feldes geschah folgendermassen. Wenn auch in der neueren Zeit mehrfach andere Methoden vorgeschlagen und auch in Anwendung gekommen sind[2]), so scheinen sie doch der vorstehenden an Einfachheit und Sicherheit nachzustehen. Es wurde also der durch Herausbewegen eines kleinen Inductors aus dem Felde erhaltene Inductionsstoss mit demjenigen verglichen, welchen ein Magnet von bekanntem Moment in der gleichen Leitung beim Herausziehen aus einer langen Spule mit gemessenen Dimensionen lieferte.[3])

Beobachtet wurde der Stoss an einem Sauerwald'schen

1) Diese und alle folgenden Zahlenangaben beziehen sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf C.-G.-S.

2) Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 411. 1885; Kundt, ibid. **27.** p. 194. 1886; Righi, Exner's Rep. **20.** p. 852. 1884.

3) Vgl. F. Kohlrausch, Leitf. d. prakt. Physik. 6. Aufl. p. 277.

Galvanometer. Dieses besitzt ein astatisches Nadelpaar und zwei längliche, die untere Nadel dicht umschliessende Multiplicatorrollen, deren Widerstand zusammen etwas über 1 S.-E. beträgt. Dasselbe zeichnet sich durch grosse Empfindlichkeit aus, hat aber den Nachtheil einer ungewöhnlich grossen Inconstanz der Multiplicatorfunction, und zwar war die Abweichung in dem Sinne, dass die Ausschläge schneller wuchsen, als die Stromstärke. Es erklärt sich dies daraus, dass die Drahtwindungen der beiden Rollen 1 cm Abstand voneinander haben, dass also die dazwischen aufgehängten Nadeln schon bei kleinen Ausweichungen in eine zur Kraftwirkung der Windungen günstigere Lage hineinkommen. Diesem Uebelstande begegnete ich dadurch, dass ich für jede Nadel ein unter etwa 45° gekreuztes Paar von Nadeln einsetzte; indem so die Pole der beiden unteren Nadeln sich innerhalb der Rollen, also in einem viel mehr homogenem Felde befanden, erwies sich fast über die ganze Scala eine genügende Proportionalität, ohne dass an Empfindlichkeit verloren wurde. Ausserdem hat man bei dieser Einrichtung den Vortheil, dass man in der Veränderung des Winkels, welchen die beiden oberen oder unteren Nadeln miteinander bilden, ein sehr feines Mittel besitzt, das System leicht beliebig nahe astatisch zu machen.

Der Reductionsfactor betrug gewöhnlich ungefähr $^1/_{60000}$; die electromotorische Kraft 1 $cm^{3/2} g^{1/2} sec^{-2}$ gab in der Galvanometerleitung beim Commutiren einen Stellungsunterschied von $^1/_2$ Scalentheilen. Die Schwingungsdauer betrug etwa 8 Secunden.

Das Galvanometer diente sowohl zur Beobachtung der Inductionsstösse bei der Feldbestimmung, als auch zur Messung der stationären thermomagnetischen Ströme.

Da dasselbe sich in einer Entfernung von nur 6 m von dem Electromagnet befand, so war es nöthig, letzteren mit seiner Axe vertical aufzustellen, um die directe Fernwirkung auf die Galvanometernadeln möglichst klein zu machen. Durch einen Richtmagnet wurden diese überdies in diejenige Lage gebracht, wo die Fernwirkung ein Minimum war. Ich erreichte so, dass dieselbe selbst bei starken Feldern nur

wenige Scalentheile betrug und kaum je wirklich störte. Auch überzeugte ich mich, dass der Reductionsfactor durch Erregung des Magnets nicht geändert wurde.

3. Methode, den Transversaleffect zu messen.

Die Messung des Transversaleffectes geschah in der Weise, dass die Stellungsunterschiede Δ der Galvanometernadeln bei Commutirung des magnetisirenden Stromes, und zwar um die directe Fernwirkung des Magnets zu eliminiren, bei beiden Lagen der vor dem Galvanometer befindlichen Wippe beobachtet wurden. Da die beiden an zwei gegenüberliegenden Punkten des Plattenrandes angelötheten Electroden, welche durch dünne Kupferdrähte gebildet waren, gewöhnlich nicht genau auf einer Isotherme lagen, so war es nöthig, die vor Erregung des Feldes vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz zu compensiren. Es geschah dies analog der Poggendorff'schen Compensationsmethode mittels eines Daniell'schen Elementes, dessen durch Widerstände passend regulirter Strom zu zwei Punkten der Galvanometerleitung geführt wurde, welche durch einen kleinen Widerstand n — entnommen dem stets in der Galvanometerleitung befindlichen Rheostaten — voneinander getrennt waren. (Fig. 3).

Die gleiche Leitung diente dazu, um die electromotorische Kraft der thermomagnetischen Ströme im absoluten Maasse zu bestimmen, indem das Daniellelement durch ein Clark'sches ersetzt und nach jeder Messung von Δ der Stellungsunterschied S bei Umlegung einer vor dem Clarkelement befindlichen Wippe beobachtet wurde. Bezeichnet W den Widerstand dieser Leitung (gewöhnlich = 16000 S.-E. plus innerer Widerstand des Clarkelementes plus n), so hat man für die electromotorische Kraft q des Transversaleffectes:

$$q = \frac{\Delta}{S} \cdot \frac{n}{W} \cdot E,$$

wo E, die electromotorische Kraft des Clarkelementes, nach den übereinstimmenden Messungen von Lord Rayleigh und v. Ettingshausen $= 1{,}433 \times 10^8$, gesetzt wurde.

Als Vorrichtung, um einen stationären Wärmestrom zu erzeugen, habe ich nach vielen Versuchen folgende als die geeignetste befunden: die zu untersuchende Platte wurde an ihren beiden Enden ihrer ganzen Breite nach an zwei Kupferröhren gut verlöthet, welche einen Durchmesser von etwa 0,6 cm hatten und durch welche Wasserdampf und Wasser von geeigneter Temperatur in kräftigem Strome hindurchströmte (Fig. 3). Das Dimensionenverhältniss wählt man etwa so, dass Breite zur Länge im Verhältniss 1:2 stehen; kürzer darf man die Platten nicht gut nehmen, weil sich sonst ein bedeutender Bruchtheil des Transversaleffectes längs der gutleitenden Kupferröhren ausgleichen und man so für q zu kleine Werthe erhalten würde. Man wird die Platte nicht zu dick nehmen, anderenfalls würden, besonders bei gut leitenden Metallen, die Enden der Platte nicht die Temperatur des die Kupferröhren durchströmenden Wassers, resp. Dampfes annehmen, aber auch nicht zu dünn, damit nicht die Wärmemenge, welche die Platte nach aussen hin abgibt, gegen die durch Leitung hindurchfliessende beträchtlich, und so das Wärmegefälle in der Platte ein ungleichmässiges wird. Um letzteres möglichst zu vermeiden, umgab ich ausserdem die ganze Platte mit Siegellack, wodurch zugleich die Seitenelectroden vor störendem Luftzug geschützt wurden.[1])

Natürlich dürfen die beiden Kupferröhren nicht, etwa durch die Pole des Electromagnets, miteinander in leitender Verbindung sein, weil anderenfalls ein Thermostrom die Platte durchfliessen würde. Der auf diesen ausgeübte Halleffect könnte zuweilen die Werthe von q merklich fehlerhaft machen. Bei dieser Einrichtung erhielt ich ziemlich regelmässige Einstellungen der Galvanometernadeln. Zum Beweise seien folgende Ablesungen angeführt, welche ich mit einer Wismuthplatte erhielt:

A	*B*	*A*	*B*	*A*
390,	620,	392,	627,	396.

A und *B* bedeuten die beiden Lagen des vor dem Electromagnet befindlichen Commutators.

1) Vgl. Anhang. p. 787.

Um die Abhängigkeit des transversalen Effectes von der Stärke des Magnetfeldes bei höheren Scheidekräften zu beobachten, war obige Einrichtung weniger geeignet, weil sie nicht gestattete, die Polflächen einander so zu nähern, wie es zur Erzeugung starker Felder nöthig ist. Da es aber hierbei auf die Regelmässigkeit des Wärmeflusses nicht so ankommt, wurde die Heizung einfach in der Weise bewerkstelligt, dass die mit Papier umwickelte Platte mit ihrem einen Ende von einem Kupferbleche, welches durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, den Wärmestrom empfing. Die hierbei nicht zu vermeidenden Schwankungen des letzteren mussten durch eine passende Abwechselung bei der Beobachtung eliminirt werden.

4. Allgemeines über den Transversaleffect.

Was zunächst die Abhängigkeit des Transversaleffectes von den Dimensionen der Platte anbetrifft, so habe ich durch vielfache Versuche das hierüber schon in der ersten Notiz über diesen Gegenstand Angeführte bestätigen können, dass er unter sonst gleichen Umständen der Breite der Platte proportional, von der Dicke derselben aber unabhängig ist, vorausgesetzt natürlich, dass die Platte von einem gleichmässigen Wärmestrome durchflossen wird.

In Betreff der Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes, wofür weiter unten die Zahlenangaben folgen, ergab sich, dass die einzelnen Metalle sich hierin sehr verschieden verhalten, dass jedoch bei allen, aber nur in erster Annäherung und nur innerhalb gewisser Grenzen der Transversaleffect der Feldstärke proportional gesetzt werden darf.

Das Temperaturgefälle in der Platte lässt sich auf zweierlei Art variiren. Man kann erstens die Länge der Platte verändern und dabei die beiden Enden auf den gleichen Temperaturen erhalten; zweitens kann man bei unveränderter Länge der Platte die Temperaturen die beiden Enden variiren. Im ersten Falle ändert man nur das Gefälle, im zweiten auch die mittlere Temperatur der Platte.

Es möge hier eine Beobachtungsreihe Platz finden, wo hintereinander bei einer Nickelplatte, und zwar bei drei ver-

schiedenen Längen λ die Grösse q bestimmt wurde. Die Enden wurden in allen drei Fällen auf der gleichen Temperatur erhalten, indem jedesmal durch die angelötheten Kupferröhren Wasserdampf und Wasser von Zimmertemperatur geschickt wurde. Dass diese Bedingung wirklich erfüllt war, davon überzeugte ich mich noch, indem ich jedesmal die thermoelectrische Potentialdifferenz der beiden Kupferröhren bestimmte. Die Breite der Platte war $\beta = 1{,}08$, die Dicke $\delta = 0{,}055$. Bezogen auf gleiches Feld ($H = 852$) ergab sich für:

$\lambda = 2{,}95$	$q = 216$	$\lambda . q = 637{,}2$
2,03	301	611,0
1,07	530	567,1.

Die Abnahme von $\lambda . q$ hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dass bei kleinerem λ sich ein Theil des Effectes an den Kupferröhren ausgleicht, ganz analog wie es bei zu kurzen Hallplatten der Fall ist.[1])

Uebereinstimmend war das mit einer ganz ebenso hergerichteten Wismuthplatte erhaltene Resultat; es wurde hier der transversale Effect bei zwei verschiedenen Temperaturdifferenzen (12,6—0,6° und 99,5—12,5°) gemessen. Es war das ursprüngliche $\lambda = 1{,}80$, $\beta = 1{,}30$, $\delta = 0{,}30$ bezogen auf $H = 1007$ ergab sich:

	$t_2 - t_1 = 12{,}0°$		$t_2 - t_1 = 87{,}0°$	
$\lambda = 1{,}80$	$q = 835$	$q . \lambda = 1503$	$q = 2666$	$q . \lambda = 4800$
1,40	1002	1403	2877	4028
1,05	1389	1458	4162	4370

Auch hier ist $q . \lambda$ in beiden Fällen angenähert constant.

Der transversale Effect darf also unter sonst gleichen Umständen bei gleicher mittlerer Temperatur des Wärmegefälles der Grösse der letzteren nahe proportional gesetzt werden.

Ausserdem aber hängt er von der mittleren Temperatur ab, wie gleichfalls aus obiger Tabelle hervorgeht. Während das Verhältniss der beiden Temperaturdifferenzen 7,25 ist,

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. **94.** p. 564. 1886. Exner's Rep. **23.** p. 97. 1887.

stehen bei den drei verschiedenen Längen der Platten die Effecte im Verhältniss 3,19, 2,87, 3,01. Aehnliche, wenn auch weit weniger bedeutende Abweichungen, zeigen auch die übrigen Metalle, doch meistens im entgegengesetzten Sinne.

Wenn wir uns also einen Metallstreifen von der sehr kleinen Länge $d\lambda$ und der Breite β denken, dessen eines Ende die Temperatur t, dessen anderes diejenige $t + dt$ besitzt, so ist die im Magnetfelde H zwischen den beiden Breitseiten auftretende electromotorische Kraft:

$$q = Q_t . \beta H \frac{dt}{d\lambda}.$$

Q_t gibt uns ein Maass für das „thermomagnetische Drehungsvermögen" einer Substanz bei der Temperatur t. Allerdings ist Q_t auch von H nicht ganz unabhängig, weil eben die Proportionalität zwischen q und H in vielen Fällen nur annähernd erfüllt ist. Gleichwohl wird man, wie ich glaube, die Einführung des specifischen „thermomagnetischen Drehungsvermögens" Q, definirt durch obige Gleichung, im Interesse der besseren Uebersicht gerechtfertigt finden. Da dasselbe sich bei den meisten Metallen mit t nur wenig ändert, so werden wir es als lineare Function in der Form $Q_0 (1 + \alpha_0 t)$ darstellen.

In einer Platte von endlicher Länge, welche ein gleichmässiger Wärmestrom durchfliesst, wird die Potentialdifferenz zwischen zwei am Rande einander gegenüberliegenden Punkten je nach der Lage derselben verschieden sein, weil eben infolge der Veränderlichkeit des thermomagnetischen Drehungsvermögens mit der Temperatur die transversalen electromotorischen Kräfte in der ganzen Länge der Platte variiren. Wenn man aber diejenige Potentialdifferenz, welche zwischen zwei in der Mitte der Platte am Rande einander gegenüberliegenden Punkten vorhanden ist, bestimmt, so wird dieselbe nahe das arithmetische Mittel aus sämmtlichen sein, d. h. also dem Werthe $Q\left(1 + \frac{1}{2}\alpha_0 (t_1 + t_2)\right)$ entsprechen. Indem nun der transversale Effect q' und q'' zwischen den bezeichneten Punkten bei den zwei Temperaturdifferenzen $t_2 - t_1$ und $t_3 - t_2$ (es wurde dazu gewöhnlich 100—13° und 13—0° gewählt) gemessen wurde, so konnte aus den Gleichungen:

$$Q_0\left(1 + \alpha_0 \frac{t_1 + t_2}{2}\right) = q' \cdot \frac{\lambda}{H\beta(t_2 - t_1)},$$

$$Q_0\left(1 + \alpha_0 \frac{t_2 + t_3}{2}\right) = q'' \frac{\lambda}{H\beta(t_3 - t_2)}$$

Q_0 und α_0 gefunden werden.

Auch wird, wie sich aus einer gleichen Betrachtung ergibt, durch eine kleine Abweichung von der Bedingung, dass das Wärmegefälle ein gleichmässiges sei, das Resultat kaum merklich beeinflusst werden.

5. Der Transversaleffect bei den einzelnen Metallen.

Es mögen die Ergebnisse der mit verschiedenen Metallen angestellten Messungen folgen. Im Folgenden soll unter Q dasjenige Drehungsvermögen verstanden werden, welches ein Metall bei 57° besitzt, weil gerade dieser Werth bei allen Metallen direct bestimmt ist. Bei der Temperatur t ist dann dasselbe natürlich $Q(1 + (t - 57°)\alpha)$.

Antimon. Bei diesem Metalle zeigt sich der Effect besonders regelmässig; er ist ziemlich genau sowohl der Stärke des Feldes, als auch dem Temperaturgefälle proportional, d. h. Q ist von H und t ziemlich unabhängig.

So ergab sich bei schwächeren Feldern:

q	H	q/H
101,4	355	0,2856
465	1695	0,2743

und mit einer zweiten Platte bei höheren Scheidekräften:

q	H	q/H
35,3	2016	0,1751
69,8	4110	0,1699
123,0	7170	0,1716

Die Absolutwerthe bestimmte ich bei einer Platte mit den Dimensionen:

$$\lambda = 2{,}15, \quad \beta = 3{,}01, \quad \delta = 0{,}31$$

Q in der Weise, dass ich der zwischen zwei Holzbrettchen eingeklemmten Platte auf der einen Seite durch ein breites Kupferblech Wärme zuführte und sie auf der anderen durch ein plattgedrücktes Kupferrohr, durch welches Wasser floss, abkühlte: sie war sowohl von der Heiz- wie Kühlvorrichtung durch eine isolirende Papierschicht getrennt. Die Bestimmung des Wärmegefälles geschah mittelst dünner, an den Enden

angelötheter Kupferdrähte auf thermoelectrischem Wege; durch besondere Versuche wurde an der gleichen Platte die Abhängigkeit der thermoelectromotorischen Kraft Sb—Cu von der Temperaturdifferenz der Löthstellen bestimmt. Als Mittel dreier ziemlich gut miteinander stimmenden Werthe ergab sich für $H = 1670$:

$$Q = 0{,}00801.$$

Bei einer zweiten Platte ($\lambda = 5{,}75$, $\beta = 2{,}13$, $\delta = 0{,}45$) wurde das Wärmegefälle in der oben angegebenen Weise mittelst angelötheter Kupferröhren hergestellt. Es war für $H = 1020$:

$$Q = 0{,}00870, \quad \alpha = -\,0{,}00163.$$

Die Uebereinstimmung von Q ist in Anbetracht, dass die Messungen mit Platten sehr verschiedener Dimensionen und nach verschiedenen Methoden angestellt sind, immerhin ganz befriedigend; jedenfalls besitzt die zweite Bestimmungsweise den Vorzug grösserer Einfachheit und Sicherheit; es sind daher alle weiteren unten angeführten absoluten Bestimmungen nach letzterer ausgeführt.

Das Material zu den beiden Platten wurde mir von Hrn. Prof. Kohlrausch gütigst überlassen, es war jedenfalls sehr rein; mit einer dritten Platte, von welcher das Material aus dem chemischen Institute der Universität Graz stammte, ergab sich:

$$\lambda = 1{,}85, \quad \beta = 1{,}28, \quad \delta = 0{,}19.$$

$H =$	$Q =$
912	0,009 29
2250	0,008 90.

Nickel. Die Platten waren aus chemisch reinem Anodenblech hergestellt, wie es zur galvanischen Vernickelung gebraucht wird. Bei diesem Metalle ist die thermomagnetische Potentialdifferenz nur bei schwachen Feldern H proportional, bei starken nähert sie sich bald einer Grenze:

$q =$	$H =$	$q/H =$
196	242	0,810
685	821	835
1050	2420	432
1140	5520	216
1180	9530	124.

Für die Absolutwerthe erhielt ich bei zwei Platten:

Nr. I. $\lambda = 2{,}12$, $\beta = 1{,}13$, $\delta = 0{,}12$.

H	Q	α
361	0,00913	$+ 0{,}00402$
843	932	

Nr. II. $\lambda = 2{,}95$, $\beta = 1{,}08$. $\delta = 0{,}055$.

$H = 832$ $Q = 0{,}00801$.

Cobalt. Das Material stammte aus dem Nickelwalzwerk in Schwerte (Westphalen).

Nr. I. $\lambda = 1{,}56$, $\beta = 1{,}31$, $\delta = 0{,}035$.

H	Q	α
1158	0,001342	$+ 0{,}00839$.
1885	1935	
4100	1915	

Wie man aus dem Anwachsen von Q sieht, steigt beim Cobalt der Effect anfänglich bedeutend schneller als die Feldintensität. Die Absolutwerthe von Q sind wegen des ungünstigen Verhältnisses von $\beta : \lambda$ wohl zu klein:

Nr. II. $\lambda = 1{,}79$, $\beta = 1{,}15$, $\delta = 0{,}055$.

$H = 2105$ $Q = 0{,}00254$.

Eisen und Stahl. Eine aus Schmiedeeisen hergestellte Platte:

$$\lambda = 1{,}90, \quad \beta = 1{,}25, \quad \delta = 0{,}085$$

lieferte die Absolutwerthe:

H	Q
626	0,00162
1620	0,00150.

Bei stärkeren Feldern scheint sich der Effect einer Grenze zu nähern; so erhielt ich bei einer zweiten Platte:

q	H	q/H
42,6	3730	0,0114
46,8	4990	0,00940
57,9	8220	0,00705.

Mit zwei aus Uhrfederblech hergestellten Stahlplatten ergaben sich:

Nr. I. $\lambda = 1{,}09$, $\beta = 1{,}03$, $\delta = 0{,}035$.

H	Q	α
880	0,000627	$+ 0{,}00400$
2960	702	

Nr. II. $\lambda = 1{,}80$, $\beta = 1{,}05$, $\delta = 0{,}030$.

$H = 1610$ $Q = 0{,}000711$.

Wismuth. Der transversale Effect zeigt sich bei diesem Metalle bei weitem am stärksten; so erhält man schon deut-

liche Wirkungen, wenn man einer von einem kräftigen Wärmestrom durchflossenen Platte einen kleinen Magnet nähert. Selbst bei schwachen Scheidekräften scheint die transversale Potentialdifferenz der Feldintensität nicht genau proportional zu gehen:

q =	H =	q/H =
1710	216	7,92
2730	352	7,76
6080	797	7,62.

Bei stärkeren Feldern erhielt ich mit einer anderen Platte:

q =	H =	q/H =
5450	1275	4,275
20110	6180	3,254
27400	9900	2,768.

Die Absolutwerthe habe ich an den drei Sorten verschiedener Herkunft und zwei Legirungen mit Zinn bestimmt. Das Material von Nr. I stammte aus dem physikalischen Institut der Universität Graz:

Nr. I. $\lambda = 1{,}25$, $\beta = 0{,}77$, $\delta = 0.31$.

$H = 797$ $Q = 0{,}1410$ $\alpha = -0{,}0194$.

Nr. II bestand aus Wismuth äusserster Reinheit, welches Hr. Oberbergrath Dr. Clemens Winkler in Freiberg hergestellt hat. Ich verdanke es der Güte des Herrn Prof. v. Ettingshausen:

$\lambda = 1{,}31$, $\beta = 0{,}85$, $\delta = 0{,}093$.

H =	Q =	
969	0,1322	$\alpha = -0{,}0133$.
2550	0,1315	

Nr. III aus dem hiesigen physikalischen Institut:

$\lambda = 1{,}80$, $\beta = 1{,}30$, $\delta = 0{,}30$.

H =	Q =	
1007	0,0423	$\alpha = -0{,}0301$.
1950	0,0349	

Nr. IV von gleichem Wismuth, legirt mit 1 Proc. Sn:

$\lambda = 1{,}25$, $\beta = 0{,}852$, $\delta = 0{,}34$.

H =	Q =	
892	0,197	$\alpha = +0{,}00566$.
2250	0,186	

Nr. V von gleichem Wismuth, legirt mit 3 Proc. Sn:

$\lambda = 12{,}05$, $\beta = 0{,}86$, $\delta = 0.36$.

H =	Q =	
786	0,0930	$\alpha = +0{,}00712$.
1755	0,1000	

Bei allen untersuchten Metallplatten trat der Effect in dem bereits oben angeführten Sinne auf, wie es auch in der ersten Notiz über diesen Gegenstand angegeben war.

Kohle. Neu untersucht habe ich zunächst Kohle, und zwar in zwei Exemplaren, von denen das eine aus weicher, das andere aus sehr harter Retortenkohle bestand. In beiden zeigte sich übereinstimmend ein schwacher Effect (etwa von der Grössenanordnung $Q = 0{,}0001$) in gleichem Sinne, wie bei Wismuth.

Kupfer, Zink und Silber. Auch bei Kupfer, Zink und Silber gelang es mir nach vielen vergeblichen Bemühungen, deutlich die Richtung und ungefähre Stärke des Effectes zu bestimmen. Ich erreichte es durch Anwendung starker Magnetfelder, indem ich die mit zwei Kupferröhren versehene Platte zwischen die abgeplatteten Spitzpole des Magnets brachte. Die Platte war etwas länger, als der Durchmesser der Polflächen betrug, sodass ich letztere zwischen den Kupferröhren bis auf wenige Millimeter einander nähern konnte (Fig. 4). Da die Platten bei dieser Einrichtung sich nicht in einem ganz homogenen Felde befanden, mögen die nachstehend gegebenen Zahlen nur als Näherungswerthe gelten:

Kupfer:	$\lambda = 1{,}75$	$\beta = 1{,}50$	$\delta = 0{,}035$
	$H = 13300$	$Q = 0{,}000\,090$	$\alpha = +0{,}0050$
Zink:	$\lambda = 1{,}60$	$\beta = 1{,}40$	$\delta = 0{,}045$
	$H = 13800$	$Q = 0{,}000\,054$	
Silber:	$\lambda = 1{,}45$	$\beta = 1{,}30$	$\delta = 0{,}020$
	$H = 1360$	$Q = 0{,}000\,046.$	

Der Sinn des Effectes war bei allen drei der gleiche wie bei Eisen.

Blei und Zinn. Auch Blei und Zinn untersuchte ich in der angegebenen Weise, doch war bei diesen Metallen der Effect zu schwach, um ihn ganz sicher verbürgen zu können. Er schien ebenfalls bei beiden im gleichen Sinne aufzutreten, wie bei Eisen (etwa $Q = 0{,}000\,005$ und $0{,}000\,004$).

6. Uebersicht über die Ergebnisse der Messungen.

In der folgenden Zusammenstellung ist neben Q und α auch noch das Hall'sche Drehungsvermögen R nach den von v. Ettingshausen und mir dafür gegebenen Zahlen angeführt. Ausserdem habe ich überall den Ausdruck Q/K berechnet; die Werthe für K, das thermische Leitungsvermögen, und zwar ausgedrückt in cm, sec und g Cal., sind den Tabellen von Landolt und Boernstein entnommen; für Nickel und Cobalt sind sie nach den von Matthiessen gegebenen Zahlen für das galvanische Leitungsvermögen aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz berechnet. Auf den Ausdruck Q/K gelangt man, wenn man in die Gleichung:

$$Q = \frac{q\lambda}{H\beta(t_2 - t_1)}$$

die Intensität des Wärmestromes W einführt, d. h. die in der Secunde den Querschnitt der Platte durchfliessenden Wärmemengen (g Cal.):

$$W = K\frac{(t_2 - t_1)\beta\delta}{\lambda}.$$

Es wird:

$$\frac{Q}{K} = \frac{q\delta}{WH}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit demjenigen für das Hall'sche Drehungsvermögen:

$$R = \frac{e\delta}{JH},$$

wo bekanntlich e die electromotorische Kraft des Hall'schen Transversaleffectes und J die Intensität des die Platte durchfliessenden galvanischen Stromes bedeutet, so sieht man, dass die Ausdrücke sich einander völlig entsprechen.

Q ist in der folgenden Tabelle bei den Metallen mit positivem Vorzeichen angeführt, bei welchem man von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zu der Eintrittsstelle des derivirten Stromes durch eine Drehung im Sinne der das Magnetfeld erregenden Ströme gelangt, bei den übrigen mit negativem.

	Q	α	$\frac{Q}{K}$	R
Wismuth	−0,132	−0,0133	−7,8	− 10,1
Antimon	−0,008 87	−0,00163	−0,21	+ 0,192
Nickel	−0,008 61	+0,00402	−0,066	− 0,024
Cobalt	−0,002 24	+0,00839	−0,013	+ 0,0046
Kohle	(−0,000 1)	—	(−0,25)	− 0,18
Eisen	+0,001 56	—	+0,0096	+ 0,0113
Stahl	+0,000 706	+0,00400	+0,0071	− 0,0175
Kupfer	+0,000 090	+0,0050	+0,00013	+ 0,00052
Zink	+0,000 054	—	+0,00020	− 0,00041
Silber	+0,000 046	—	+0,00005	−0,00083
Blei	(?) +0,000 005	—	+0,00006	+0,00009
Zinn	(?) +0,000 004	—	+0,00003	−0,00004

Die Werthe Q gelten für 56—57° und natürlich für die Feldstärken, bei denen sie bestimmt sind. Für bedeutend davon verschiedene wären sie nach den oben gegebenen Tabellen zu corrigiren.

Ein Zusammenhang des thermomagnetischen Transversaleffectes mit dem magnetischen, resp. diamagnetischen Verhalten der Substanzen oder mit der von Kundt (l. c.) im Eisen, Nickel und Cobalt nachgewiesenen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes scheint nicht stattzufinden. Gegen eine nahe Beziehung zur Thermoelectricität dürfte vor allem der Umstand sprechen, dass Zusatz von Zinn zu Wismuth, wodurch dessen thermoelectrische Eigenschaften so durchgreifend (vgl. weiter unten) verändert werden, auf Q einen verhältnissmässig geringen Einfluss ausübt. Auch einen Zusammenhang mit dem Hall'schen Phänomen möchte man von vornherein zu verneinen geneigt sein, wenn man bedenkt, dass, nach der Richtung des Effectes geordnet, die Metalle dort eine ganz andere Reihenfolge haben, wie bei dem thermomagnetischen Phänomen. Um so auffallender erscheint die Beziehung, welche man beim Vergleich der beiden letzten Columnen obiger Tabelle finden wird, und welche kaum zufällig sein dürfte.

Wie man nämlich sieht, gehen bei allen untersuchten Substanzen die Werthe für Q/K und R im grossen und

ganzen einander parallel, woraus hervorgeht, dass diejenigen Wärme- und Electricitätsmengen, welche eine Metallplatte in der Zeiteinheit durchströmend in demselben Magnetfelde eine gleiche thermomagnetische und Hall'sche transversale Potentialdifferenz hervorrufen, bei allen Substanzen in ungefähr gleichem Verhältnisse stehen.

Daraus, dass die Zahlen der beiden letzten Columnen annähernd gleich sind, ergibt sich für obiges Verhältniss etwa das einer g Cal. zur electromagnetisch gemessenen Electricitätsmenge 1 $cm^{1/2} g^{1/2}$.

Es wäre übrigens wohl möglich, dass die angeführte Beziehung weit näher erfüllt ist, als aus obigen Zahlen hervorzugehen scheint, weil ja in obenstehender Tabelle die Zahlengaben für die drei Factoren Q, K und R, Grössen, welche von Individuum zu Individuum beträchtlich variiren, Bestimmungen entnommen sind, welche mit verschiedenen Metallsorten ausgeführt wurden.

Andererseits aber muss zugegeben werden, dass das erwähnte Gesetz an innerer Unwahrscheinlichkeit leidet, weil sich für den Sinn, in welchem die transversalen Ströme bei beiden Effecten auftreten, kein erkennbarer Zusammenhang finden lässt.

Uebrigens spricht für eine Verwandtschaft zwischen den Hall'schen und den thermomagnetischen electromotorischen Kräften auch der Umstand, dass dieselben in ihrer Abhängigkeit von der Feldintensität sich bei den einzelnen Metallen ähnlich verhalten, wie man aus dem Vergleiche der oben mitgetheilten diesbezüglichen Tabellen mit den von v. Ettingshausen und mir in Betreff des Hall'schen Phänomens gegebenen ersehen kann.

7. Die Differentialgleichungen des Transversaleffectes.

Die mathematische Beschreibung unseres Phänomens hat nach dem oben Gesagten keine Schwierigkeiten mehr. Es ströme Wärme in einer ebenen (begrenzten oder unbegrenzten) Platte; an der Stelle $(x\ y)$ sei t die Temperatur, $\varkappa$ die specifische galvanische Leitungsfähigkeit, p das Potential

der anderweitigen electromotorischen Kräfte, u und v die Stromcomponenten nach x und y, H die Componente des Magnetfeldes senkrecht zur Platte, so ist:

$$u = -\varkappa\frac{\partial p}{\partial x} + \varkappa H Q\frac{\partial t}{\partial y},$$

$$v = -\varkappa\frac{\partial p}{\partial y} - \varkappa H Q\frac{\partial t}{\partial x}.$$

Unter t ist streng genommen diejenige Temperaturvertheilung zu verstehen, welche nach Erregung des Feldes vorhanden ist[1]), doch ist wohl anzunehmen, dass dieselbe durch das Zustandekommen der thermomagnetischen Ströme nicht merklich geändert wird. Ausserdem ist zu beachten, dass Q und $\varkappa$ in der Platte mit der Temperatur variiren.

Obige Differentialgleichungen sind ähnlich den von Lorentz[2]) für das Hall'sche Phänomen aufgestellten, welche kürzlich eine eingehende mathematische Behandlung durch Boltzmann[3]) und experimentelle Bestätigung durch v. Ettingshausen und mich (l. c.) und v. Ettingshausen[4]) allein gefunden haben.

Dass in der That der thermomagnetische Transversaleffect in ganz gleicher Weise zu Stande kommt, wie der Hall'sche, dafür spricht folgender Versuch: Eine Nickelplatte ($\lambda = 2{,}5$, $\beta = 2{,}7$, $\delta = 0{,}023$) war mit ihren beiden Breitseiten an zwei Kupferröhren gelöthet; parallel diesen waren drei Electroden a, b, c aufgesetzt, von denen a sich am Rande befand, b war von a 1,15, c von b 0,8 cm entfernt (Fig. 5). Vermittelst an den Kupferröhren angelötheter Drähte wurde ein galvanischer Strom durch die Platte geschickt und die Hall'sche Potentialdifferenz zwischen ab und bc beobachtet:

$$ab = 31{,}8, \quad bc = 20{,}1, \quad ab/bc = 1{,}582.$$

Sodann wurde durch die beiden Kupferröhren Wasser-

1) Eine Aenderung der Temperaturvertheilung muss aus zwei Gründen erfolgen; erstens wird dort, wo die Ströme entstehen, eine Wärmeabsorption und zweitens in ihrer ganzen Leitung eine Entwickelung von Joule'scher Wärme stattfinden.

2) Lorentz, Arch. néerl. **19.** p. 123. 1884.

3) Boltzmann, Wien. Ber. **94.** p. 644. 1886.

4) v. Ettingshausen, Wien. Ber. **94.** p. 808. 1886.

dampf und Wasser von Zimmertemperatur hindurchgeleitet, sodass jetzt ein Wärmestrom die Platte durchfloss; es ergab sich für die thermomagnetischen Potentialdifferenzen:

$$ab = 72{,}6, \quad bc = 47{,}5, \quad ab/bc = 1{,}528.$$

Wie man sieht, ist in beiden Fällen das Verhältniss der Effecte keineswegs gleich dem der Länge $ab/bc = 1{,}44$, wie es bei einer im Verhältniss zu ihrer Breite genügend langen Platte der Fall gewesen wäre. Es rührt dies daher, dass bei den obigen Dimensionen der Platte ein Theil des Effectes sich an den gutleitenden Kupferröhren ausgleicht, und zwar ist dieser Bruchtheil bei bc, wo der Ausgleich nach beiden Seiten hin erfolgen kann, grösser als bei ab, wo dies nur nach einer Seite hin möglich ist. Daraus nun, dass bei beiden Beobachtungen das Verhältniss der Effecte ein nahezu gleiches war, darf man schliessen, dass im zweiten Falle, wo die Wärmestromlinien an Stelle der galvanischen traten, auch die thermomagnetischen Ströme ebenso verliefen, wie vorher die Hall'schen.

Wenn man daher die Aenderungen von Q und K mit der Temperatur vernachlässigt, wird man einen grossen Theil der Boltzmann'schen Rechnungen bezüglich des galvanischen Transversaleffectes auf den thermischen übertragen können und so z. B. folgende Sätze erhalten:

1. Wenn man bei einer beliebig geformten ebenen Platte in zwei Punkten einen Wärmestrom ein- und ausfliessen lässt, so ist im gleichen Magnetfelde die zwischen zwei beliebigen anderen Punkten vorhandene thermomagnetische Potentialdifferenz ebenso gross, als die zwischen den beiden ersteren auftretende, wenn in den beiden letzteren der gleiche Wärmestrom ein- und ausgeleitet wird.[1])

2. Wenn in einer beliebig geformten Platte an zwei am Rande liegenden Punkten ein Wärmestrom W ein- und austritt, so ist die zwischen zwei beliebigen anderen, ebenfalls am Rande alternirend dazwischen liegenden Punkten vorhandene Potentialdifferenz[2]):

1) Boltzmann, l. c. p. 664.
2) Boltzmann, l. c. p. 666.

$$q = \frac{Q}{K} \cdot \frac{H \cdot W}{\delta}.$$

Dieser Satz gibt uns ein Mittel an die Hand, die Intensität eines Wärmestromes zu einer bestimmten Zeit zu messen, ohne dass man über seine Stromlinien etwas zu wissen braucht.

8. Der Longitudinaleffect.

Ganz verschieden, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt, verhält sich der longitudinale, d. h. der in Richtung der Wärmestromlinien im Magnetfelde auftretende Effect, welcher von v. Ettingshausen und mir im Wismuth nachgewiesen wurde und wohl in den anderen Metallen in deutlich messbarer Stärke nicht vorhanden ist; wenigstens habe ich mich vergeblich bemüht, ihn in Antimon, Silber, Zink, Kupfer und Neusilber aufzufinden. Derselbe hängt ausser von der Stärke des Feldes nur ab von den Temperaturen der beiden Ableitestellen; dass er von der Gestalt der Platte und der Art des Wärmeflusses unabhängig ist, zeigt folgender Versuch.

Ein aus zwei Stücken sehr verschiedener Grösse und Gestalt zusammengesetzter Wismuthstab war mit seinen Enden an zwei Kupferröhren gelöthet, welche gleichzeitig als Electroden dienten und vermittelst durchströmenden Wassers auf gleicher Temperatur erhalten wurden. Dort, wo die beiden ungleichen Stücke zusammenstiessen, lag, durch Papier isolirt, ein Kupferstab an, dessen anderes Ende kräftig erhitzt wurde, sodass im Wismuthstabe nach beiden Seiten hin wegen dessen unregelmässiger Gestalt ein sehr verschiedenartiger Wärmestrom floss.

In diesem Falle zeigte sich kein Longitudinaleffect. Bei Erregung des Feldes (H etwa 6000) gab die Nadel des Galvanometers allerdings einen Ausschlag, welcher sich aber mit dem Felde commutirte und daher einem zufällig vorhandenen Transversaleffect zuzuschreiben war.

Zur Messung verwendete ich gewöhnlich die gleichen Wismuthplatten wie oben, indem die angelötheten Kupferröhren zugleich als Electroden dienten, oder aber benutzte

zur Temperaturmessung die zwischen den Electroden (Kupferdrähten) ohne Erregung des Feldes vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz. Letztere wurde gewöhnlich, wie schon angegeben, compensirt, doch ist es oft nicht einmal nöthig, da die thermomagnetische bei stärkeren Feldern zuweilen ein sehr bedeutender Bruchtheil von jener ist.

Natürlich wird der Stellungsunterschied Γ der Galvanometernadel beobachtet, wenn der magnetisirende Strom offen, und wenn er geschlossen ist. Die electromotorische Kraft l des Longitudinaleffectes ergibt sich dann wie oben (p. 764):

$$l = \frac{2\Gamma}{S} \cdot \frac{n}{W} E.$$

Der Rückstand magnetischer Intensität, welcher nach Oeffnung des Stromes verbleibt, stört nicht, da der Effect mit jener quadratisch wächst, und so die Felder in der Nähe von Null keine merkliche Wirkung haben.

Der longitudinale Effect tritt bei verschiedenen Wismuthsorten in verschiedener Richtung auf, bald im gleichen, bald im entgegengesetzten Sinne zur Richtung des Wärmestromes, was zum Theil von fremden Beimischungen derselben abzuhängen scheint. Es erinnert dies an das Verhalten des Quarzes der Polarisationsebene des Lichtes gegenüber. Wie bekannt findet man sowohl rechts- als auch linksdrehende Quarzindividuen. Aber auch bei der gleichen Wismuthplatte konnte ich zuweilen nachweisen, dass der Effect durch Veränderung der mittleren Temperatur derselben seine Richtung wechselte, eine Erscheinung, welche auf dem Gebiete der Thermoelectricität ihr Analogon findet.

Es mögen nun die Ergebnisse der Messungen folgen, welche mit den drei oben angeführten Wismuthsorten und den beiden Zinnlegirungen ausgeführt sind; es bedeuten im Folgenden t_2 und t_1 die Temperatur der Electroden, Θ die ohne Erregung des Feldes zwischen Bi — Cu vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz; die Grösse L, welche ein Maass des longitudinalen Effectes ist, wurde aus den angeführten Daten berechnet nach der Formel:

$$L = \pm \frac{l}{H^2 (t_2 - t_1)},$$

und zwar mit positiven Vorzeichen, wenn der Strom im Wismuth von der heisseren zur kälteren Electrode floss, mit negativen, wenn entgegengesetzt. Dieselbe ist für schwächere Scheidekräfte und kleine Temperaturdifferenzen annähernd constant.

Nr. I. $t_2 - t_1$ wurde thermoelectrisch bestimmt. Bei einer Temperaturdifferenz von $12{,}7 - 0{,}5^0$ war $\Theta = 68100$, von $99{,}5 - 12{,}5^0$ war $\Theta = 675\,000$.

H	l	L	
2826	600	+0,000 514 7	$t_2 - t_1 = 1{,}46$
6090	1860	343 5	
11490	4420 [1])	229 3	Mittl. Temp. etwa 10^0
6120	17350	+0,000 165 3	$t_2 - t_1 = 28^0$
11580	50900	114 9	Mittl Temp. etwa 30^0

Bei höheren Temperaturen nahm L (bezogen auf gleiches H) noch weiter ab.

Bei allen folgenden Angaben wurde $t_2 - t_1$ in der Weise bestimmt, dass Kupferröhren als Electroden dienten; durch die eine floss Wasser von Zimmertemperatur, durch die andere Wasserdampf oder Eiswasser.

Nr. II.

H	l	L	
1001	177	−0,000 108 3	$t_2 - t_1 = 18{,}1$
2780	1515	097 6	$\Theta = 92300$
969	250	+0,000 030 99	$t_2 - t_1 = 86{,}2$
2550	1750	31 22	$\Theta = 552\,000$

l hat also mit Erhöhung der Temperatur seine Richtung gewechselt.

Nr. III.

H	l	L	
1105	946	−0,000 717 5	$t_2 - t_1 = 10{,}8^0$
2830	4556	526 7	
6390	13400	303 9	$\Theta = 84000$
1100	4360	−0,000 409 0	
2830	22940	325 1	$t_2 - t_1 = 88{,}1^0$
6360	64200	180 1	$\Theta = 620\,000$

1) Nahe die Hälfte der thermoelectrischen Potentialdifferenz.

Nr. IV.

H	l	L	
911	351	+0,000 399 0	$t_2 - t_1 = 10{,}6^0$
2380	1910	318 1	$\Theta = -22700$ [1])
892	2170	+0,000 308 7	$t_2 - t_1 = 88{,}3^0$
2250	12700	284 0	$\Theta = -41800$ [1])

Θ hatte bei etwa 60° ein Maximum.

Nr. V.

H	l	L	
786	143	+0,000 203 0	$t_2 - t_1 = 11{,}4$
1755	697	198 5	$\Theta = -40100$
788	911	+0,000 165 8	$t_2 - t_1 = 88{,}5^0$
1813	4590	157 8	$\Theta = -176\,000$

Bei Nr. III, IV und V verstärkte l den ohne Erregung des Feldes vorhandenen Thermostrom, bei Nr. I war l demselben entgegengerichtet.

9. Uebersicht über die Ergebnisse der Messungen.

Man wird in obigen Zahlen vergeblich nach einer Beziehung zwischen der thermoelectrischen und thermomagnetischen Potentialdifferenz der beiden Electroden suchen: Nr. I und Nr. III, welche sich in ersterer Hinsicht ähnlich verhalten, zeigen L im entgegengesetzten Sinne; bei Nr. II wechselt L seine Richtung, während Θ annähernd der Temperaturdifferenz proportional geht, und umgekehrt hat bei Nr. IV Θ zwischen 0 und 100° ein Maximum, während l innerhalb dieser Grenze $t_2 - t_1$ ziemlich nahe proportional ansteigt. Auch ist kein Zusammenhang zwischen l und dem Temperaturcoëfficienten des galvanischen Widerstandes ersichtlich, worauf anfänglich einiges zu deuten schien. Zwischen 0 und 100° nahm bei Nr. I und auffallender Weise auch bei Nr. II der specifische Widerstand ab (0,08 und 0,05 Proc. pro Grad); bei Nr. III,

1) Durch den Zusatz von Zinn wurde die thermoelectrische Kraft Bi-Cu commutirt, in Uebereinstimmung mit Rollmann's Versuchen (vgl. Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl. 2. p. 258). Uebrigens dürfte sich eine der obigen nahe stehende Bi-Sn-Legirung zu thermomagnetischen Untersuchungen besonders eignen, weil bei ihr die störenden Thermoströme an den Electroden fortfallen.

IV und V stieg er mit der Temperatur[1]) (um 0,3, 0,1 und 0,1 Proc. pro Grad). Dass durch Zusatz von Zinn, wodurch Q verstärkt wurde, L sein Zeichen wechselte, scheint darauf hinzudeuten, dass longitudinaler und transversaler Effect voneinander unabhängig zu Stande kommen; vielleicht, dass der oben eingeführte Coëfficient α und L in Beziehung stehen, doch reicht, um das zu entscheiden, das Beobachtungsmaterial nicht aus.

Wenn der Wärmestrom durch einen galvanischen ersetzt wird, so tritt im Magnetfelde, ganz ebenso, wie wir den galvanischen und thermischen Transversaleffect einander correspondirend sahen, an Stelle der thermomagnetischen longitudinalen Potentialdifferenz eine von Righi und Hurion[2]) beobachtete Erscheinung auf, welche von jenen Beobachtern als eine Widerstandsänderung des magnetisirten Wismuths gedeutet worden ist. Nun scheint mir, dass, nach den erwähnten Analogien zu schliessen, dieselbe besser als eine der Intensität des durchgehenden Stromes proportionale electromotorische Gegenkraft, also so zu sagen als ein longitudinaler Halleffect aufzufassen sei. Abgesehen davon, dass der thermomagnetische Longitudinaleffect und die Widerstandsänderung bezüglich ihrer Abhängigkeit von H sich sehr ähnlich verhalten (beide sind bei schwächeren Scheidekräften H^2, später H proportional), so wird, wie ich glaube, diese meine Auffassung auch dadurch unterstützt, dass eine jener scheinbaren galvanischen Widerstandsänderung entsprechende thermische nicht vorhanden zu sein scheint. Wenigstens habe ich mich vergeblich bemüht, in einem Magnetfelde von etwa 6000, wo jene gegen 10 Proc. betrug, von letzterer eine Spur zu entdecken, und wäre mir eine Aenderung des thermischen Leitungsvermögens um mehrere Procente kaum entgangen.

Der Longitudinaleffect ist, wie schon angeführt, von der Natur der Electrodendrähte unabhängig und tritt selbst dann

---

1) Es ist dies nicht in Uebereinstimmung mit Righi's Beobachtungen, wonach das anomale Verhalten des Wismuths bezüglich seines Widerstandscoëfficienten im Zusatz von Spuren von Zinn seinen Grund haben, chemisch reines Wismuth hingegen sich wie die anderen Metalle verhalten soll. (Vgl. Beibl. 8. p. 659. 1884.)

2) Righi, l. c. Hurion, Beibl. 8. p. 877. 1884.

auf, wenn die Contactstellen ausserhalb des Feldes sind, woraus hervorgeht, dass im Innern des verschieden temperirten Metalles der Sitz seiner Entstehung zu suchen ist.

Man hat also in dem Longitudinaleffect eine electromotorische Kraft, welche genau in gleicher Weise auftritt, wie nach der Hypothese von Hrn. Prof. F. Kohlrausch[1]) das Entstehen der Thermoströme erklärt werden kann. Nach dieser Auffassung wäre der longitudinale Effect als eine Veränderung der thermoelectrischen Constante ϑ infolge der Magnetisirung zu deuten.

Wenn man dagegen daran festhält, dass der Sitz der thermoelectromotorischen Kräfte nur an den Löthstellen sei, so muss man annehmen, dass jene Constante ϑ, sonst bei allen Metallen gleich Null, bei Wismuth im Magnetfelde plötzlich einen sehr merkbaren Werth erhält. Man wird zugeben, dass letzteres nicht sehr wahrscheinlich ist; andererseits aber dürfte auch das Auftreten des longitudinalen Effectes mit der erwähnten Hypothese allein schwierig zu erklären sein. Vielleicht ist ein Wahrscheinlichkeitsschluss gestattet — wenigstens stösst man auf weniger Schwierigkeiten, wenn man zu bestimmten Vorstellungen in Betreff des Longitudinaleffectes überzugehen versucht —, dass bei Wismuth die thermoelectrischen Ströme sowohl den im Innern des verschieden temperirten Metalles stetig, als auch den an den Löthstellen sprungweise vorhandenen electromotorischen Kräften ihre Entstehung verdanken, eine Anschauung, welche übrigens schon früher von Hrn. Prof. F. Kohlrausch ausgesprochen ist, und neuerdings durch Budde[2]) eine eingehende mathematische Behandlung gefunden hat.

10. Umkehrung des longitudinalen Effectes.

Ich habe versucht, ob der longitudinale Effect umkehrbar ist[3]), d. h. ob in einer von einem galvanischen Strome durchflossenen Wismuthplatte ein Wärmegefälle in Richtung

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156.** p. 601. 1875.

2) Budde, Wied. Ann. **30.** p. 664. 1887.

3) In Betreff der Umkehrbarkeit des transversalen Effectes vgl. v. Ettingshausen, Wien. Anz. Nr. II u. VIII. 1887.

desselben auftritt, wenn die letztere sich senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes befindet.

Zu diesem Zwecke brachte ich ein Wismuthstäbchen, durch welches ein grosses Bunsenelement kurz geschlossen war, zwischen die Spitzpole des Magnets. Ungefähr am Rande des Feldes war an jenes die eine Löthstelle eines Thermoelementes Kupfer-Neusilber angelöthet, die andere befand sich in einem Wasserbade. Wenn das Magnetfeld, gleichviel in welchem Sinne, erregt wurde, sank oder stieg die Temperatur der einen Löthstelle je nach der Richtung des Stromes. Bei Wismuth der Sorte Nr. I war das in dem Felde entstehende Wärmegefälle entgegengesetzt, bei dem der Sorte Nr. III in gleichem Sinne mit der Stromesrichtung, sodass also in beiden Fällen die aus dem Wärmegefälle entstehende longitudinale electromotorische Kraft den Primärstrom schwächte. Die Wirkungen waren bei einer Feldstärke von H etwa 8000 ziemlich schwach und zählten nur nach Zehntelgraden.

Nach diesen beiden, übrigens etwas flüchtig ausgeführten Versuchen ist also der longitudinale thermomagnetische Effect in der That umkehrbar. Das Joule'sche Gesetz, welches nach den Versuchen von Thomson und Le Roux[1]) für von einem Wärmestrom durchflossene Leiter nicht streng gültig ist, erleidet auch im magnetisirten Wismuth eine Ausnahme.

11. Einige andere Versuche.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen befanden sich die Metallplatten senkrecht zur Richtung der Kraftlinien, und die thermomagnetischen Kräfte traten sämmtlich in dieser Ebene auf. Ich habe nun erstens versucht, ob in einer von einem Wärmestrom durchflossenen Wismuthplatte, deren Endseiten parallel den Kraftlinien waren, eine transversale electromotorische Kraft entsteht — eine solche müsste naturgemäss von der Richtung des Wärmestromes unabhängig sein und würde sich nur mit dem Magnetfelde commutiren — und

1) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. **10.** p. 258. 1867.

zweitens, ob ein longitudinaler Effect auftritt, wenn das von Wärme durchflossene Wismuthstäbchen axial gestellt ist. In beiden Fällen erhielt ich keine sichere Wirkung.

Wird der Wärmestrom durch einen galvanischen ersetzt, so tritt im ersten Falle auch keine transversale electromotorische Kraft auf[1]); im zweiten Falle zeigt sich nach **Righi** (l. c.) eine Widerstandsänderung, welche viel kleiner ist, als wenn das Wismuthstäbchen senkrecht zu den Kraftlinien gestellt ist.

Uebrigens compliciren sich besonders beim Wismuth, wo eine grosse Anzahl sehr verschiedenartiger Phänomene zusammentreffen, alle im Magnetfelde beobachteten Erscheinungen ausserordentlich. Beispielsweise möchte ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn ein galvanischer Strom eine Wismuthplatte durchfliesst, aus folgenden beiden Gründen transversale electromotorische Kräfte durch den Magnetismus geweckt werden, welche der von Hall entdeckten ganz analog und nicht von ihr zu sondern sind: 1) Infolge des von v. Ettingshausen[2]) entdeckten „galvanomagnetischen Thermoeffectes" entsteht senkrecht zur Richtung des Stromes ein Wärmegefälle, auf welches ein longitudinaler Effect ausgeübt wird. 2) Infolge der von mir nachgewiesenen Umkehrbarkeit des Longitudinaleffectes entsteht in Richtung des Stromes ein Wärmegefälle, auf welches ein transversaler Effect ausgeübt wird. Nun soll hiermit natürlich keineswegs das Auftreten des Hall'schen Phänomens im Wismuth erklärt werden, doch können derartige Wirkungen die Beobachtung desselben, besonders bei höheren Scheidekräften (die unter 1) und 2) angeführten electromotorischen Kräfte wachsen nahe mit H^3) nicht unerheblich trüben. Möglicherweise verdanken ähnlich die thermomagnetischen Ströme — wenigstens beim Wismuth — verschiedenartigen Wirkungen ihre Entstehung.

Schliesslich will ich noch eines Versuchs erwähnen, welchen ich, geleitet von der Erwägung, dass, wenn durch

1) Hall, Phil. Mag. (5) **10.** p. 301. Beibl. **5.** p. 57. 1881.

2) v. Ettingshausen, Wien. Anz. l. c. Vgl. auch die vorangehende Abhandlung dieses Heftes.

Metalle strömende Electricität und Wärme im Magnetfelde transversale electromotorische Kräfte liefern, dies auch mit durchscheinendem Lichte der Fall sein könnte. Durch eine passend hergerichtete, das Licht mit blauer Farbe durchlassende dünne Goldplatte liess ich möglichst nahe Magnesiumlicht durchstrahlen. Es zeigte sich keine Wirkung als das Feld erregt wurde, doch wäre möglich, dass sich mit einer das Licht durchlassenden Nickelplatte, wie sie von Kundt zu seinen oben erwähnten Versuchen benutzt worden ist, ein „photomagnetischer" Effect nachweisen liesse.

12. Anhang:

Ueber eine Aenderung der Temperaturvertheilung im magnetischen Felde.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche ich zur Entscheidung über die Frage anstellte, ob Wismuth sein thermisches Leitungsvermögen im Magnetfelde ändere, beobachtete ich eine Erscheinung, welche bei Untersuchungen, wie die vorliegende, leicht eine bedeutende Fehlerquelle werden kann, und, da sie wohl auch an sich einiges Interesse beansprucht, hier noch kurz beschrieben werden möge.

Wenn man einen Kupferstab mit seinem einen Ende constant erhitzt, mit seinem anderen zwischen die Flachpole des Magnets hineinragen lässt, so beobachtet man, dass ringsherum (also in einer zu den Kraftlinien senkrechten Ebene) die Temperatur nach Erregung des Feldes ziemlich rasch sinkt, um schliesslich wieder einen stationären Stand anzunehmen. Nach Oeffnen des magnetisirenden Stromes kehrt die frühere Temperaturvertheilung zurück. Die Wirkung ist so deutlich, dass man sie bequem mit einem Thermometer beobachten kann; letzteres wurde zwischen den abgeplatteten Spitzpolen des Electromagnets dem erhitzten Kupferstabe in einer Entfernung von 2—3 mm gegenübergestellt. Der Quecksilberfaden, welcher bei etwa 35° einen stationären Stand angenommen hatte, sank nach Erregung des Electromagnets (H etwa 5000) um 2—3°. Die Wirkung schien annähernd dem Quadrate der Feldstärke proportional zu gehen. Ueber und unter dem Kupferstabe (d. h. also, da der Magnet

mit seiner Axe vertical stand, in Richtung der Kraftlinien vor und hinter demselben) war, wie ich mit einem Thermoelement Kupfer-Neusilber constatirte, die Wirkung nicht vorhanden. Wenn die eine Löthstelle des Thermoelementes an die Endfläche des Kupferstabes angelöthet war, so war fast keine Abkühlung infolge der Magnetisirung zu beobachten; sie verschwand vollkommen, wenn man das Ende des erhitzten Stabes mit Watte umhüllte. Das thermische Leitungsvermögen des Kupfers änderte sich also nicht im Magnetfelde.

Es verschwindet somit nach Erregung des Feldes eine Wärmequantität zwischen den Polen; ich suchte lange nach einem Aequivalente für dieselbe, bis ich endlich fand, dass ausserhalb des Feldes zu beiden Seiten des Kupferstabes, und zwar wiederum in einer den Polflächen parallelen Ebene, die Temperatur nach Schliessen des magnetisirenden Stromes bedeutend ansteigt (ich beobachtete bis zu 5^0).

Die Erscheinungen kommen auch zu Stande, wenn man die Pole berusst oder mit Papier beklebt; sie haben daher nicht ihren Grund in einer durch die Magnetisirung veränderten Reflexion der Wärmestrahlen, etwa nach Analogie der von Kerr[1]) gefundenen Thatsachen.

Um zu untersuchen, ob der Magnet auf strahlende Wärme einwirkt, liess ich einen erhitzten Stab durch die Polflächen hindurch auf eine Nobili'sche Thermosäule strahlen; beide waren ausserhalb des Feldes. Bei Erregung desselben beobachtete ich ein langsames, schwaches Sinken der Temperatur der dem Stabe zugewandten Löthstellen. Auch durch Steinsalzplatten hindurch erhielt ich zuweilen schwache und ziemlich unregelmässige Wirkungen, welche keine sichere Entscheidung gestatteten. Jedenfalls wäre eine derartige Einwirkung, wenn überhaupt vorhanden, viel zu schwach, um Erscheinungen, wie die besprochene, hervorzurufen.

Auch die Ausbreitung der Wärme in die Luft, deren galvanisches Leitungsvermögen sich nach neuerlichen Versuchen Boltzmann's[2]) in so ausserordentlich hohem Grade

1) Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl. 3. p. 958.

2) Boltzmannn, Wien. Anz. 18. Nov. 1886. Vgl. auch die nachfolgende Abhandlung dieses Heftes.

(wenigstens bei grosser Verdünnung) im Felde verringert, wird durch den Magnetismus nicht verändert: ein Thermometer, welches ich zwischen den Polflächen erkalten liess, zeigte merklich denselben Gang der Abkühlung, wenn der magnetisirende Strom offen, und wenn er geschlossen war.

Es ist wohl möglich, dass die oben beschriebenen Erscheinungen in einer starken Veränderlichkeit der Magnetisirungszahl der Luft mit der Temperatur, auf welche man nach einigen Versuchen Faraday's [1]) schliessen muss, ihre Ursache haben; andererseits spricht dagegen, dass die Abkühlung und Erwärmung nur in einer den Polflächen durch den Stab parallel gelegten Ebene, nicht darüber oder darunter, stattfindet. Doch will ich mich vorläufig jedes Urtheils enthalten und mich mit der Feststellung der in vielen und vielfach variirten Versuchen beobachteten Thatsache begnügen.

Phys. Laborat. der Univ. Würzburg, Mai 1887.

III. *Ueber die Wirkung des Magnetismus auf electrische Entladungen in verdünnten Gasen; von Ludwig Boltzmann in Graz.* [2])

Eine plattgedrückte Geissler'sche Röhre, worin meist 2—5 mm Gasdruck herrschte, wurde in ein homogenes magnetisches Feld gebracht; ihr Querschnitt senkrecht zu den Kraftlinien war nahe ein Rhombus mit den Diagonalen von 6 cm und 4 cm, ihre Dicke etwa 2 cm. An den Ecken des Rhombus waren die Electroden angebracht (bei einem Exemplare I eingeschmolzene Platindrähte, welche sich noch im Felde befanden, beim anderen II engere angesetzte Glasröhren, in welche erst weit ausserhalb des Feldes Platindrähte eingeschmolzen waren). Durch die beiden Electroden an den spitzen Winkeln des Rhombus (Primärelectroden) ging der

1) Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl. 3. p. 902.

2) Aus dem Anzeiger d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien vom Verf. mitgetheilt.

Inductionsstrom eines kleinen Ruhmkorff'schen Inductoriums von etwa 1 cm Schlagweite (Primärstrom), wogegen die beiden anderen Electroden (Transversalelectroden) mit einem feindrahtigen Galvanometer verbunden waren. Durch den Magnetismus wird bekanntlich die Lichterscheinung in der Geissler'schen Röhre in demselben Sinne abgelenkt, in welchem ein vom Primärstrome durchflossener Draht nach der Ampère'schen Regel abgelenkt würde; allein dies erlaubt bei symmetrischer Gestalt des Rohres und symmetrischer Lage der Transversalelectroden gegen die Verbindungslinie der primären keinen Schluss, ob und in welcher Richtung ein Strom in der die Transversalelectroden verbindenden Leitung durch den Magnetismus hervorgerufen wird.

Der Versuch zeigte nun, dass dort allemal ein Strom erzeugt wurde, und zwar war immer die Austrittsstelle des positiven Stromes aus der Röhre an derjenigen Transversalelectrode, von welcher der Lichtstreifen hinweggedrängt wurde. Würde man also diese Wirkung mit dem von Hall[1]) entdeckten electromagnetischen Phänomen vergleichen, so würde sich die Luft wie Wismuth oder Gold verhalten.

Wurde das Rohr mit H oder CO_2 von nahe gleichem Drucke erfüllt, so zeigten diese Gase weder qualitativ, noch quantitativ einen nachweisbaren Unterschied im Vergleiche zum Verhalten der Luft. In dem Rohre I war der Strom zwischen den Transversalelectroden im Mittel etwa der sechzigste, im Maximo der dreissigste Theil des Primärstromes bei einem Felde von etwa 1800 (cm g sec); doch kann diese Zahl jedenfalls nur zur Schätzung der Grössenordnung dienen, da die Zuleitung zum Galvanometer für Ströme von solcher Spannung ganz unzureichend isolirt war, und da wegen der electromotorischen Kraft, welche nach Edlund an den Electroden auftritt, die Stromintensität nicht der electromotorischen Kraft des primären oder transversalen Stromes proportional gesetzt werden darf. Beim Rohre II war der transversale Strom viel kleiner, wohl weil er ausser dem Rhombus auch noch die engen Ansatzröhren passiren musste.

1) E. H. Hall, Phil. Mag. (5) **9.** p. 225. 1880.

Bei diesen Versuchen war das Inductorium und die dasselbe versorgende Batterie (2—3 Chromsäureelemente) auf Siegellackstangen isolirt, sodass ohne Einwirkung des Magnetismus durch die Transversalelectroden Electricität in grösserer Menge weder ein- noch austreten konnte. Es entspricht diese Anordnung vollständig derjenigen, welche Hall zur Beobachtung des von ihm an Metallen entdeckten Phänomens gewählt hat. Ich machte auch Versuche, wobei eine der an den spitzen Winkeln des Rhombus angebrachten Electroden nicht benutzt wurde; der Primärstrom trat dann nur durch die andere derselben in die Röhre ein und theilte sich in zwei Theile, von denen der eine durch die eine, der zweite durch die andere Transversalelectrode austrat, und welche ein Differentialgalvanometer entgegengesetzt durchflossen. Auch hier zeigten sich alle Phänomene, welche Righi[1]) bei gleicher Anordnung in Metallen beobachtet hat. Ausserdem erzeugte aber der Magnetismus noch eine andere Art transversaler Ströme. Es wurde nämlich der Strom, welcher die Transversalelectroden schon vor Wirkung des Magnetismus durchfloss, an derjenigen Electrode, gegen welche der Lichtstreifen hingetrieben wurde, verstärkt, an der anderen geschwächt, wodurch im Galvanometer ein Transversalstrom entstand, welcher an derjenigen Transversalelectrode, gegen welche der Lichtstreifen hingetrieben wurde, dieselbe Richtung, wie der daselbst fliessende Primärstrom hatte (dessen Richtung daher wohl bei Umkehrung des Feldes, nicht aber bei Umkehrung des Primärstromes wechselte).[2]) Dieser letztere Transversalstrom war im Rohre II nicht oder doch nicht bedeutend schwächer, als im Rohre I. Er zeigte sich auch schon bei der gewöhnlichen (Hall'schen) Anordnung mit vier Electroden, sobald eine der Primärelectroden zur Erde abgeleitet oder mangelhaft isolirt war, da alsdann nur ein Theil des Hauptstromes durch die zweite (mangelhaft isolirte) Primärelectrode, ein anderer Theil aber durch die beiden Transversalelectroden und die Galvanometerleitung

1) A. Righi, Exner's Rep. **20.** p. 825. 1884.
2) v. Ettingshausen, Wien. Ber. **94.** p. 833. 1886.

floss, welche ja ebenfalls nur mangelhaft vom Erdboden isolirt war: Durch den letzteren Stromesantheil mussten alle bei der Anordnung Righi's auftretenden Phänomene zu Stande kommen. Da die bekannte Thatsache, dass die Wirkung eines Magnets den Durchgang des Stromes durch Geissler'sche Röhren erschwert[1]), ein Analogon zur Widerstandsvermehrung des Wismuths im magnetischen Felde zu bieten schien, machte ich auch einen diesbezüglichen Versuch. Der Primärstrom durchfloss nebeneinander das Rohr II und ein anderes Geissler'sches Rohr; ohne Wirkung des Magnetismus theilte er sich in beide fast gleichmässig, durch die Wirkung des Magnetfeldes wurde dagegen die Stromverzweigung derartig abgeändert, wie es unter Annahme der gewöhnlichen Stromverzweigungsgesetze durch eine Verzehnfachung des Widerstandes im Rohre II der Fall gewesen wäre.

IV. *Beobachtungen über die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle mit Hülfe der Inductionswage; von A. Oberbeck und J. Bergmann.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 6.)

Als im Jahre 1879 Hughes[2]) einen Differentialinductor unter der Bezeichung Inductionswage mit dem Telephon verband und mit Hülfe dieser Anordnung eine Reihe interessanter und überraschender Versuche anstellte, durch welche die Inductionswage in den weitesten Kreisen bekannt wurde, durfte man wohl hoffen, dass die Inductionswage bei wissenschaftlichen Untersuchungen Verwendung finden, insbesondere neue Aufschlüsse über die Leitungsfähigkeit der Körper für Electricität geben würde.

Diese Hoffnung hat sich bis jetzt nicht erfüllt.

Die Zahlenwerthe, welche Hughes selbst[3]) unter der

1) G. Wiedemann, Electricität. (1) 4. p. 562.
2) Hughes, Phil. Mag. (5) 8. p. 50. 1879.
3) Hughes, l. c. p. 54.

Bezeichnung „Störungswerth (disturbing value)“ für eine Reihe verschiedener Metalle angibt, haben keine allgemeinere Bedeutung; jedenfalls können sie nicht als Maass für die Leitungsfähigkeit der betreffenden Metalle angesehen werden. Auch bei einer weiteren Untersuchung nach der Hughes'schen Methode über die Leitungsfähigkeit einiger Legirungen von Chandler Roberts[1]) ist der Beweis nicht geliefert, dass die als „Ablesungen an der Inductionswage“ bezeichneten Zahlen wirklich der relativen Leitungsfähigkeit proportional sind.

Da andererseits der Grundgedanke der Hughes'schen Methode recht sinnreich ist, so schien es lohnend, dieselbe näher zu untersuchen und so zu verändern, dass mit ihrer Hülfe exacte Messungen angestellt werden können. Als solche haben wir zunächst Bestimmungen der Leitungsfähigkeit von Metallen ausgeführt.

Obgleich über die Leitungsfähigkeit derselben zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen[2]) vorliegen, so ist die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe, selbst für chemisch reine Metalle, keineswegs eine derartige, wie sie nach der Genauigkeit der Untersuchungsmethoden erwartet werden könnte. Dies liegt hauptsächlich an dem grossen Einfluss, welchen die Molecularstructur auf die Leitungsfähigkeit ausübt. Wie bedeutend derselbe unter Umständen sein kann, geht aus Messungen von G. Kirchhoff und G. Hansemann[3]) hervor. Dieselben fanden bei Metallstäben, welche aus einem und demselben Würfel geschnitten waren, erhebliche Unterschiede der Leitungsfähigkeit, welche bei Kupfer bis zu 25 Proc. gingen.

Man könnte hiernach zweifeln, ob man überhaupt einen allgemein gültigen Werth der Leitungsfähigkeit für ein bestimmtes Metall angeben kann, oder ob dieselbe innerhalb

1) Chandler Roberts, Phil. Mag. (5) 8. p. 57. 1879.

2) Vgl. die Zusammenstellung der ganzen Literatur bei G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität 1. p. 502. 1882; besonders auch die Bemerkungen über die Inductionswage p. 467 u. 512.

3) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. 13. p. 414. 1881.

weiter Grenzen je nach der Art der Herstellung der untersuchten Metallmassen verschieden ist.

Hierüber wird man am besten Aufschluss erhalten, wenn man die Metalle nicht, wie bisher meist geschehen, als Drähte oder Stäbe, sondern in anderen, möglichst verschiedenen Formen untersucht. Die von uns benutzte Methode gestattet, die Metalle als körperliche Leiter am vortheilhaftesten als dünne Platten zu verwenden. Diese Methode hat indess noch einen weiteren Vortheil. Da in der Metallplatte Ströme inducirt werden, deren Fernewirkung gemessen wird, so sind die Uebelstände, welche leicht mangelhafte Contacte bei Einleitung von electrischen Strömen in den zu untersuchenden Körper mit sich bringen, von vornherein ausgeschlossen.

Vorversuche über den von uns behandelten Gegenstand hat der eine von uns[1]) bereits vor zwei Jahren angestellt und veröffentlicht. In der angeführten Abhandlung wurden die beiden von Hughes vorgeschlagenen Methoden, Messungen mit der Inductionswage anzustellen, eingehend geprüft, aber für exacte Versuche, besonders für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit wenig geeignet befunden. Schon damals wurde, neben dem Telephon, als Messinstrument für die Wechselströme ein empfindliches Electrodynamometer benutzt. Es zeigte sich, dass man bei geeigneter Anordnung durch Einschaltung mässig grosser Metallmassen in den Differentialinductor, sehr bedeutende Ausschläge erhalten konnte.

Auch jetzt haben wir das Electrodynamometer dem Telephon vorgezogen, da die zweifellos grössere Empfindlichkeit des letzteren hinreichend dadurch aufgewogen wird, dass man bei dem Electrodynamometer Wirkungen von messbarer Grösse auch dann erhält, wenn die Inductionsströme nicht vollständig aufgehoben sind.

Allerdings ist bei Benutzung des Electrodynamometers grosse Vorsicht in der Deutung der erhaltenen Ausschläge geboten. Bei der von uns benutzten Methode, die Leitungsfähigkeit zu bestimmen, welche sich möglichst an das beim Wägen gebräuchliche Verfahren anschloss, spielten die Aus-

1) J. Bergmann, Untersuchungen über die Hughes'sche Inductionswage. Inauguraldissertation. Halle a. S. 1885.

schläge des Electrodynamometers dieselbe Rolle wie die Ablenkungen des Zeigers einer Wage.

2. Auf Grund aller von uns angestellten Vorversuche sind wir schliesslich bei der folgenden Versuchsanordnung stehen geblieben (vgl. Fig. 6).

Der Strom einer Kette *K* von 4 bis 6 Bunsen'schen Elementen geht durch die Drahtrollen *A*, *B* und *C* und durch einen selbstthätigen Stromunterbrecher *U*. Als solchen haben wir den von J. Bernstein angegebenen „acustischen Stromunterbrecher“[1]) benutzt. Bei demselben wird die Stromunterbrechung durch eine Stahllamelle mit einer Spitze, welche in Quecksilber taucht, bewirkt. Der Funke an der Unterbrechungsstelle wird fast vollständig durch eine Zweigleitung beseitigt, welche gewöhnlich einen Widerstand von 40 S.-E. hatte. Bei rechtzeitiger Erneuerung des Quecksilbers arbeitete der Unterbrecher stets gleichmässig und sicher.

Der Rolle *A* steht eine Rolle *A'*, der Rolle *B* eine Rolle *B'* gegenüber. Diese beiden Rollenpaare bilden den Differentialinductor oder die sog. Inductionswage. Die Rollen *A* und *B* haben gleiche Form und Windungszahl (514 Windungen von dickerem Draht). Die einander möglichst gleichen Rollen *A'* und *B'* bestehen jede etwa aus 4000 Windungen dünneren Drahtes. Die äusseren Durchmesser aller vier Rollen betragen 85 mm, die Entfernung der beiden Paare 25 mm.

Bei jeder Oeffnung oder Schliessung des primären Stromes werden in *A'* und *B'* Inductionsströme erregt. Sind diese Rollen so miteinander verbunden, dass die Inductionsströme entgegengesetzte Richtung haben, so können sich dieselben bei gleicher Entfernung der beiden Rollenpaare vollständig aufheben. Man kann die Stromlosigkeit des secundären Kreises entweder durch ein eingeschaltetes Telephon oder durch ein Electrodynamometer constatiren. Da letzteres bekanntlich gegen schwache Ströme sehr unempfindlich wird,

---

1) J. Bernstein, Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Nerven- und Muskelsystem. Heidelberg 1871.

wenn man dieselben durch die festen und die bewegliche Rolle gehen lässt, so haben wir in den secundären Kreis $A'B'$ nur die bewegliche Rolle R eingeschaltet. Durch die festen Rollen F und F' gehen dagegen kräftige Wechselströme, welche in einem besonderen Inductorium erregt werden. Dasselbe besteht aus einer primären Rolle C, welche auf einen 36 cm langen Pappcylinder aufgewickelt ist, und einer darüber liegenden, secundären Rolle C'.

Da von der Stärke dieser Ströme die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung wesentlich abhängt, so besitzt das Inductorium einen kräftigen Eisenkern, bestehend aus einem Eisencylinder von 3 cm Durchmesser und einer grösseren Zahl von dünneren Stäben und Drähten. Die Ablenkung der beweglichen Rolle hängt hiernach von der Wirkung der starken Ströme von C' auf die schwachen Ströme des Kreises $A'—B'$ ab.

Das Rollenpaar A, A' steht auf einem Holzschlitten und bleibt während aller Versuche in unveränderter Entfernung. Von dem anderen Paar ist die Rolle B ebenfalls auf einem Holzgestell befestigt, während B' durch eine Schraube auf demselben in der Richtung der gemeinsamen Axe verschoben werden kann.

Durch Verstellen dieser Rolle wird bei Beginn jeder Versuchsreihe bewirkt, dass das Electrodynamometer keinen Ausschlag gibt, wenn der Unterbrecher in Thätigkeit gesetzt wird. Selbstverständlich ist zuvor die Stellung der beweglichen Rolle regulirt worden, sodass dieselbe keine Ablenkung zeigt, auch wenn ihre Enden direct miteinander verbunden sind. Die zu derselben führende Leitung ist ausserdem mit einem Commutator (W) versehen. Es darf dann bei Schliessung desselben nach der einen oder anderen Seite kein Ausschlag erfolgen, wenn die Compensation der Inductionsströme vollständig ist.

Wird nach Herstellung dieses Zustandes in den Zwischenraum der Rollen A und A' ein leitender Körper, etwa eine Metallplatte gebracht, so werden durch die ab- und zunehmenden Ströme in A in derselben Inductionsströme erregt, welche ihrerseits Ströme in A' hervorbringen. Ein in den secun-

dären Kreis eingeschaltetes Telephon beginnt zu tönen. Das Electrodynamometer zeigt einen Ausschlag.

3. Die Grösse desselben hängt von verschiedenen Umständen ab. Eine Erörterung derselben hat der eine von uns[1]) in der folgenden Abhandlung gegeben. Indem wir an dieser Stelle auf dieselbe verweisen, wollen wir hier nur einige Versuchsreihen mittheilen.

a) Zwischen die Rollen $A - A'$ wird eine flache Spirale von 112 Windungen dicken Kupferdrahts gebracht. Die Enden derselben führen zu einem Widerstandskasten. Die an dem Electrodynamometer beobachteten Ausschläge hängen dann von dem Widerstande dieses Kreises und von der Anzahl der Unterbrechungen oder von der Schwingungszahl ab.

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Versuchsreihe nach dieser Anordnung. In derselben bedeuten:

w die Widerstände des besprochenen Stromkreises in S.-E.

l die Länge der stromunterbrechenden Lamelle, wobei die Schwingungszahl dem Quadrate derselben umgekehrt proportional ist.

Die Zahlen jeder Verticalreihe geben die doppelten Ablenkungen der beweglichen Rolle in Scalentheilen für die der Lamellenlänge entsprechende Schwingungszahl:

Tabelle 1.

w	$l = 70$ mm	$l = 80$ mm	$l = 90$ mm	$l = 100$ mm
40	49	49	43	40
20	95	92	82	79
10	179	175	157	149
5	314	314	290	272
4	367	370	343	324
3	438	446	428	399
2	517	569	557	523
1	426	639	742	722

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes: Die Ablenkungen wachsen mit abnehmendem Widerstand, sind dem-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 812. 1887.

selben aber nicht umgekehrt proportional. Bei allen Reihen nehmen die Producte: Ablenkung — Widerstand ab.

Die Ablenkungen sind bei grossen Widerständen grösser für schnelle Schwingungen, bei kleinen Widerständen umgekehrt grösser bei langsamen Schwingungen (mit Ausnahme der letzten Reihe).

Bei den schnellsten Schwingungen erreichen die Ablenkungen ein Maximum mit abnehmendem Widerstand.

Diese Resultate erklären sich vollständig aus der eingehenderen theoretischen Erörterung des Vorgangs.

b) Zwischen die Rollen $A - A'$ werden nacheinander kreisförmige Platten von Zinkblech, sämmtlich von 7 cm Durchmesser und 0,8 mm Dicke, gebracht. Ihre Anzahl ist durch n bezeichnet:

Tabelle 2.

n	$l = 70$ mm	$l = 80$ mm	$l = 90$ mm	$l = 100$ mm
1	148	133	132	104
2	251	227	239	192
3	320	300	327	265
4	361	355	395	328
5	388	392	450	380
6	380	422	495	422
7	365	436	530	460

Der Verlauf dieser Reihe ist ein sehr ähnlicher, wie bei der Spirale mit verändertem Widerstand. Abgesehen von der ersten Reihe, die auch hier ein Maximum zeigt, nehmen die Ablenkungen mit der Anzahl der eingeschalteten Platten — also mit dem Gesammtwerth der in denselben inducirten Ströme — zu. Doch ist die Zunahme bei jeder neu hinzutretenden Platte eine geringere.

c) In derselben Weise wurden anstatt der Zinkplatten Kupferplatten von gleichem Radius und von 0,6 mm Dicke zwischen A und A' eingesetzt:

Tabelle 3.

n	$l = 70$ mm	$l = 80$ mm	$l = 90$ mm	$l = 100$ mm
1	+291	+277	+279	+214
2	+384	+419	+445	+347
3	+338	+473	+539	+421
4	+215	+451	+557	+453
5	+ 58	+375	+551	+460
6	−119	+271	+523	+443
7	−300	+151	+451	+413
8	−498	+ 22	+370	+367

In der letzten Tabelle zeigen alle Reihen ein ausgesprochenes Maximum, und zwar für eine um so kleinere Plattenzahl, je grösser die Schwingungszahl ist. Bei der ersten Reihe sinkt dann der Ausschlag auf Null und steigt später mit negativem Zeichen schnell an. Bei der zweiten Reihe wird der Nullwerth nahezu erreicht.

Als gemeinsame Resultate aller drei Versuchsreihen können wir folgende Sätze aufstellen:

1. Die Ablenkungen der beweglichen Rolle nehmen mit dem Gesammtwerth der in den eingeschalteten Leitern inducirten Ströme zu, aber langsamer als letztere. Für einen bestimmten Werth der Gesammtwirkung erreichen die Ausschläge ein Maximum, nehmen dann ab bis Null und wachsen mit entgegengesetztem Zeichen. Die Gesammtwirkung der inducirten Ströme kann durch Verkleinerung des Widerstandes der Strombahn, durch Vermehrung der Anzahl der Strombahnen (Plattenzahl) oder durch Vergrösserung der Leitungsfähigkeit derselben erhöht werden.

2. Die Ablenkungen sind ferner Functionen der Schwingungszahl, in der Weise, dass das erste Ansteigen, das Maximum, der Zeichenwechsel um so früher eintritt, je grösser die Schwingungszahl ist.

Diese Sätze erklären sich durch die eigenthümliche Abhängigkeit der Ausschläge des Electrodynamometers bei der Wechselwirkung electrischer Schwingungen von zwei Gliedern mit entgegengesetztem Vorzeichen. Bei schwacher Wirkung

überwiegt das erste, bei stärkerer, nach einem Durchgang durch Null, das zweite.

Eins ist jedenfalls aus der Vergleichung der beiden letzten Tabellen zu entnehmen. Aus den beobachteten Ablenkungen allein ist kein sicherer Schluss auf die Leitungsfähigkeit, hier z. B. auf das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten von Zink und Kupfer zu ziehen.

Wir gingen daher bald dazu über, die durch Einschaltungen zwischen $A - A'$ hervorgebrachten Ablenkungen durch Einführung leitender Massen zwischen $B - B'$ zu compensiren, mit anderen Worten, eine Nullmethode anzuwenden. Eine solche hat ausserdem noch den Vorzug, alle Resultate von den Veränderungen in der Kette oder in der Thätigkeit des Unterbrechers frei zu machen. Die Zurückführung der Ablenkungen auf Null oder auf einen kleinen Werth ist bei dem Electrodynamometer sehr leicht, da die Wirkungen der Inductionsströme sich übereinander lagern, d. h. einfach addiren oder subtrahiren.

So kann man z. B. die Wirkung einer oder mehrerer Metallplatten zwischen $A - A'$ durch die Kupferspirale mit passendem Widerstand zwischen $B - B'$ compensiren, oder auch eine Kupferplatte durch eine Zinkplatte und die daneben gestellte Spirale u. s. w.

Es entsteht aber dann die Frage, welche Bedeutung die zur Compensation eingeschalteten Leiter in Bezug auf den untersuchten Leiter haben, wie man aus ersteren einen Schluss auf die Leitungsfähigkeit des letzteren ziehen kann.

4. Die folgenden Erwägungen führten uns auf eine einfache und zweckentsprechende Form der Compensation.

Eine zwischen $A - A'$ eingeschaltete kreisförmige Metallplatte, deren Mittelpunkt in der gemeinsamen Axe der beiden Rollen liegt, bewirkt unter den zuvor beschriebenen Umständen eine Ablenkung, deren Grösse vom Radius, von der Dicke und von der Leitungsfähigkeit der Platte abhängt. Bei geringer Dicke ist die Wirkung jedenfalls dem Product aus Dicke und Leitungsfähigkeit proportional.

Will man dieselbe durch eine zwischen $B - B'$ eingeschaltete Platte von gleichem Radius compensiren, so muss für

letztere jenes Product denselben Werth haben; doch brauchen die beiden Factoren nicht einzeln dieselben zu sein.

Ist die Dicke der eingeschalteten Platte grösser, oder führt man mehrere Platten hintereinander in den Differentialinductor ein, so ist zwar die Wirkung auf das Electrodynamometer nicht mehr jenem Product proportional; doch ist es noch eine Function desselben, deren Verlauf einigermassen aus den Zahlenreihen der Tabellen 2 und 3 zu erkennen ist. Die Compensation wird daher auch dann noch erfolgen, wenn auf der anderen Seite eine Platte eingeführt wird, bei welcher das Product: Dicke (δ) mal Leitungsfähigkeit (λ) dem ersten gleichkommt. Es ist nicht einmal nöthig, die Compensation durch eine Platte zu bewirken; man kann so viel Platten hintereinander stellen, bis die Compensation erfolgt ist. Die Summe aller Einzelproducte: $\delta . \lambda$ für jede Platte ist dann ein Maass für dieselbe Grösse bei der untersuchten Platte.

Obgleich man von vornherein übersehen kann, dass diese Betrachtung bis zu hohen Werthen jenes Productes zutreffen wird, so haben wir doch nicht versäumt, dieselbe experimentell zu prüfen.

Hierzu bieten sich zwei verschiedene Wege:

a) Man compensirt mehrere Metallplatten zunächst einzeln, dann zu zweien oder zu mehreren dicht hintereinander gestellt. Dann muss der Compensationswerth sämmtlicher Platten der Summe der Einzelwerthe gleich sein.

b) Man vergleicht mehrere Platten aus demselben Material, aber von verschiedener Dicke. Die Compensationswerthe müssen den Dicken proportional sein.

Wir haben nach beiden Methoden zahlreiche Versuche, welche wir zusammen mit unseren übrigen Versuchen mittheilen werden, angestellt und unsere Annahme durchaus bestätigt gefunden.

Hiernach ergab sich für uns ein Compensationsverfahren, welches mit der Wägung eines Körpers so grosse Aehnlichkeit hat, dass die Bezeichnung Inductionswage für unsere Methode wohl noch besser passt, wie für die ursprünglichen Versuche von Hughes.

Wir stellten zunächst eine Anzahl Metallplatten her,

welche die Rolle eines Gewichtssatzes spielen sollten. Dieselben waren sämmtlich kreisförmig und hatten alle gleiche Durchmesser von 7 cm; — dieselben Durchmesser, wie die untersuchten Platten. Als kleinste Gewichte wählten wir Stanniolblätter. Von denselben wurden je 10, 20, 30, 40 und 50 zusammengelegt und in Hüllen von dünnem Schreibpapier gebracht. Als grössere Gewichte dienten mehrere Platten von käuflichem Zinkblech. Doch konnten wir überhaupt jede von uns näher untersuchte Metallplatte auch als Gegengewicht benutzen.

Wir durften selbstverständlich nicht annehmen, dass die benutzten Stanniolblätter sämmtlich gleich dick und von gleicher Beschaffenheit waren, d. h. dass die einzelnen Stanniolplatten genau den Werth hatten, welcher der Blätterzahl entsprach. Dieselben wurden daher zunächst miteinander verglichen. Hierbei verfuhren wir, ähnlich wie bei der Prüfung eines Gewichtssatzes, in der folgenden Weise.

Zunächst wurde die Platte (10) zwischen $A - A'$ und dann zwischen $B - B'$ eingeschaltet und die Ausschläge am Electrodynamometer notirt.

Hierauf wurde die Platte (20) auf der einen Seite, (10) auf der anderen Seite eingeführt und wiederum die Ausschläge beobachtet. Dann wurden (10) und (20) hintereinander eingeschaltet. Durch eine einfache Interpolationsrechnung erhält man den Werth der zweiten Platte im Vergleich zur ersten. Der ersten Platte haben wir willkürlich den Werth 10 gegeben und auf denselben alle übrigen bezogen. Wir bezeichnen die Anzahl Stanniolblätter, welche genau die Inductionswirkung einer eingeschalteten Platte compensirt, als den Inductionswerth derselben, wobei der Durchschnittswerth eines der 10 Blätter der ersten Platte als Einheit dient.

In diesem Sinne hatten die einzelnen Stanniolblättercombinationen die folgenden Inductionswerthe:

(10)	(20)	(30)	(40)	(50)
10	19,7	29,0	40,3	50,4.

Vier hauptsächlich als grössere Gegengewichte benutzte Zinkplatten hatten die Werthe:

Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
124,4	126,6	122,8	123,5.

Die Untersuchung einer Metallplatte wird hiernach in der folgenden Weise ausgeführt.

Dieselbe wird zwischen die Rollen $A - A'$ gebracht; zwischen $B - B'$ werden so viel Gewichtsplatten eingeführt, dass die entstandene Ablenkung des Electrodynamometers nahezu auf Null zurückgeht. Dann wird noch ein weiteres Gewicht hinzugesetzt, sodass ein Ausschlag nach der anderen Seite erfolgt. Hierauf werden Platte und Gewichte vertauscht und dieselben Beobachtungen wiederholt. Dies war nothwendig, weil im Laufe einer Versuchsreihe manchmal kleine Störungen der zuerst sorgfältigst hergestellten Compensation erfolgten. Die hiervon herrührenden Fehler werden durch die abwechselnde Beobachtung auf der einen und anderen Seite (wie bei der doppelten Wägung) eliminirt. Den Inductionswerth der Platte erhält man dann aus der Summe der Gegengewichte und dem durch Interpolation aus den Ausschlägen nach der einen und anderen Seite gefundenen Zwischenwerth.

Wird der erhaltene Inductionswerth durch die Dicke dividirt, so gibt diese Zahl ein relatives Maass für die Leitungsfähigkeit der Platte.

Die erhaltenen Zahlen sind noch auf ein allgemein vergleichbares Maass zurückzuführen. Hierzu wählten wir die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers. Es kam also darauf an, Quecksilber in Form dünner, kreisförmiger Cylinder der Inductionswirkung in gleicher Weise, wie Metallplatten auszusetzen. Nachdem wir dasselbe anfänglich in Hohlcylinder von Holz, welche auf beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen waren, eingefüllt hatten, gingen wir später dazu über, die Gefässe ausschliesslich aus Glas herzustellen.

Zu dem Zwecke liessen wir aus Spiegelglasplatten von passender Dicke kreisförmige Stücke von 70 mm Durchmesser ausschneiden. Auf diese Platten wurden zu beiden Seiten dünnere Spiegelglasplatten mit Canadabalsam festgekittet. Ein schmaler Einschnitt der mittleren Platte bis zum Rande diente als Oeffnung zum Eingiessen von Quecksilber.

Die auf diese Weise hergestellten, kreisförmigen Quecksilberplatten wurden in gleicher Weise, wie die übrigen Metallplatten in die Inductionswage eingeführt.

Bei der Herstellung der Metallplatten, über welche weiter unten noch berichtet werden wird, war es nicht immer geglückt, denselben ganz genau Durchmesser von 70 mm zu geben, wenn auch die Abweichungen höchstens einige Zehntel eines Millimeters betrugen. Es kam uns deshalb darauf an, die gefundenen Inductionswerthe der Platten so zu corrigiren, dass sie einem Durchmesser von 70 mm entsprachen.

Zu dem Zwecke wurden einige Versuche mit Platten desselben Materials angestellt, deren Durchmesser theils grösser, theils kleiner als 70 mm waren. Dieselben wurden in der früher beschriebenen Weise in den Differentialinductor gebracht und ihre Inductionswerthe festgestellt. Es wurde eine Reihe mit Blei-, eine zweite mit Zinkplatten angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. 4 enthalten, in welcher D die Plattendurchmesser, J die Inductionswerthe für 1 mm Plattendicke — also die beobachteten Zahlen, dividirt durch die Dicken in Millimetern — bedeuten.

Tabelle 4.

D	J	J/D^2	D	J	J/D^2
I. Bleiplatten.			II. Zinkplatten.		
65,4	38,7	0,00909	64,7	127,1	0,03036
71,0	47,9	0,00949	69,9	156,0	0,03193
76,7	58,6	0,00996	76,8	202.0	0,03424

Die Zahlen der letzten Columne zeigen, dass die Inductionswerthe etwas schneller wachsen, als die Quadrate der Durchmesser. Wir haben den Zusammenhang zwischen beiden Grössen durch die Formel:

$$J = A . D^2 \{1 + B D^2\}$$

ausgedrückt und bei beiden Metallen nahezu dieselben Werthe für B gefunden. Hiernach konnten wir eine Tabelle berechnen, mit deren Hülfe leicht die erwähnten Correctionen angebracht werden konnten. Es mag erwähnt werden, dass eine Abweichung des Durchmessers von 0,3 mm eine Correction von 1 Proc. bedingte.

Es erübrigt noch, einen Punkt etwas näher zu besprechen. Bekanntlich nimmt die Leitungsfähigkeit der Metalle mit steigender Temperatur ab; doch ist diese Abnahme für alle Metalle — mit Ausnahme des Quecksilbers — fast genau dieselbe.

Da unsere Bestimmungen der Leitungsfähigkeit in der Weise ausgeführt wurden, dass die Inductionswirkung der zu untersuchenden Metalle durch die entsprechende Wirkung anderer Metalle (Zinn und Zink) compensirt wurde, so musste eine Aenderung der Temperatur hierauf ohne Einfluss sein. Auch konnten wir eine Aenderung der Inductionswerthe nicht constatiren, wenn wir die Versuche bei anderer Temperatur wiederholten. Die erhaltenen Inductionswerthe kommen daher den betreffenden Metallen auch für die Temperatur von 0° zu.

Anders verhält es sich mit den Inductionswerthen der Quecksilberplatten. Alle Untersuchungen über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens des Quecksilbers mit der Temperatur geben nahezu übereinstimmend die Formel[1]):

$$\lambda = \lambda_0 (1 - 0{,}001\, t),$$

während der entsprechende Coëfficient für andere Metalle bei kleinen Temperaturdifferenzen ungefähr 0,0036 beträgt. Man übersieht, dass der, einer Quecksilbermenge entsprechende Inductionswerth bei 0° kleiner ist, als bei t^0, und dass man letzteren erhält, wenn man den bei t^0 beobachteten Werth mit dem Factor:

$$\frac{1 - 0{,}0036\, t}{1 - 0{,}001\, t}$$

multiplicirt. Die Versuche mit Quecksilber waren von uns bei einer Temperatur von 17° angestellt worden, für welche der betreffende Factor: 0,9552 beträgt.

5. Die von uns untersuchten Metalle sind:

Antimon, Blei, Zinn, Cadmium, Zink, Wismuth, Magnesium, Aluminium, Kupfer. Von diesen sind die fünf ersten Metalle von uns als chemisch rein aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen worden. Von Wismuth

1) Wiedemann, Electricität 1. p. 528.

fanden wir in dem hiesigen Institut eine grössere Quantität reinen Metalles vor. Aus diesen sechs Metallen liessen wir in Sandformen Platten von 70 mm Durchmesser und in verschiedenen Dicken giessen. Die Oberflächen derselben wurden durch vorsichtiges Abreiben mit feinem Smirgelpapier gereinigt.

Nachdem die Versuche, in gleicher Weise Platten aus reinem Kupfer herzustellen, gescheitert waren, da dieselben sich stets als porös erwiesen, benutzten wir dünnes Kupferblech, welches wir, ebenso wie auch das Quecksilber, aus derselben Fabrik als rein bezogen. Das Aluminium und Magnesium war käufliches Blech.[1])

Für jede Platte wurde bestimmt:

a) der Durchmesser mit Hülfe eines Kathetometers, wobei stets drei verschiedene Messungen unter Neigungen von je 120° gemacht wurden,

b) die Gewichte,

c) die specifischen Gewichte.

Aus diesen drei Messungen wurden die Dicken berechnet. Dieselben wurden ferner mit Hülfe eines Palmermaasses an vier verschiedenen Stellen in der Nähe der Peripherie bestimmt. Dabei ergaben sich zum Theil nicht unerhebliche Abweichungen von der berechneten Dicke. Die Mittelwerthe stimmten mit derselben aber stets überein. Wir haben die berechnete Dicke bei der Bestimmung der Leitungsfähigkeit zu Grunde gelegt. Die Durchmesser der Glashohlräume für das Quecksilber wurden ebenfalls mit dem Kathetometer gemessen. Aus dem Gewicht des eingefüllten Quecksilbers konnte dann die Dicke der Quecksilberschicht berechnet werden.

Die electrische Untersuchung jeder einzelnen Platte wurde zweimal ausgeführt. Die Resultate unserer Versuche

1) Die von uns benutzten Platten von Kupfer, Magnesium und Aluminium wurden in dem chemischen Laboratorium unter der Leitung des Hrn. Professors Schwanert untersucht. Es erwies sich das Magnesium als chemisch rein, während das Kupfer etwa 1 Proc., das Aluminium 2 Proc. fremde Beimengungen enthielt.

sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die einzelnen Platten eines jeden Metalls haben wir durch die Buchstaben *A*, *B*, *C* unterschieden. Mit σ und δ haben wir die specifischen Gewichte und die Dicken in Millimetern bezeichnet. Unter J_1 und J_2 sind die beobachteten Inductionswerthe, dividirt durch die Dicken, zu verstehen. An denselben wurde bereits, wenn es nöthig war, die kleine, oben erwähnte Correction für die Abweichungen von dem Durchmesser von 70 mm angebracht. J_m ist das Mittel dieser beiden Zahlen und λ die aus demselben berechnete Leitungsfähigkeit des Metalls für 0°, bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit.

Tabelle V.

	σ	δ	J_1	J_2	J_m	λ
			1. Wismuth.			
A	9,836	0,910	8,06	7,98	8,02	0,824
B	9,815	1,455	7,99	8,05	8,02	0,824
C	9,812	2,079	7,91	7,91	7,91	0,813
			2. Antimon.			
A	6,712	1,466	23,82.	23,88	23,85	2,451
B	6,713	1,517	23,76	23,76	23,76	2,442
C	6,714	1,234	24,16	24,16	24,16	2,483
			3. Blei.			
A	11,290	1,162	44,99	46,13	45,56	4,688
B	11,265	1,477	45,41	45,63	45,52	4,679
C	11,259	1,985	45,88	45,60	45,74	4,701
			4. Zinn.			
A	7,321	0,835	88,43	87,59	88,01	9,046
B	7,312	1,265	87,83	88,15	87,99	9,044
			5. Cadmium.			
A	8,668	0,960	135,0	134,4	134,7	13,85
B	8,670	1,495	133,3	133,1	133,2	13 69
			6. Zink.			
A	7,188	1,071	155,9	155,3	155,6	15,99
B	7,179	1,640	154,0	155,0	154,5	15,88
			7. Magnesium.			
A	1,740	0,959	185,4	185,3	185,35	19,05
B	1,740	0,942	183,3	183,1	183,2	18,83
			8. Aluminium.			
A	2,744	0,418	290,0	289,7	289,85	29,78
B	2,742	0,422	298,2	298,5	298,35	30,57

	σ	δ	J_1	J_2	J_m	λ
			9. Kupfer.			
A	8,93	0,055	533,8	—	—	54,87
B	„	„	534,7	—	—	54,96
C	„	„	532,9	—	—	54,77
			10. Quecksilber.			
A	13,555	4,647	10,18	—	—	—
B	„	6,659	10,19	—	—	—

Bei Durchmusterung dieser Tabelle übersieht man, dass die Inductionswerthe und die Leitungsfähigkeiten für verschiedene Platten desselben Metalls gut übereinstimmen. Am wenigsten ist dies beim Aluminium der Fall, obgleich bei demselben die beiden Platten nahezu gleiche Dicke haben und aus demselben Stück Metallblech geschnitten worden sind.

Für das Quecksilber haben wir mehrere Versuchsreihen mit gleichen Resultaten angestellt. Zur definitiven Berechnung haben wir die letzte, oben mitgetheilte Reihe benutzt, vor welcher die Glasgefässe nochmals gründlich gereinigt und mit reinem Quecksilber gefüllt worden waren.

Wie früher bemerkt, ist die Uebereinstimmung der Inductionswerthe bei Platten verschiedener Dicke eine wichtige Bestätigung für die Anwendbarkeit unserer Untersuchungsmethode. Dieselbe lässt sich aber noch auf eine andere Weise prüfen. Ebenso wie man die Inductionswerthe einzelner Platten bestimmen kann, kann man auch die betreffenden Grössen für die Combination mehrerer Platten messen. Es muss dann die Summe der Einzelwerthe mit dem Werth der Combination übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind einige der hierbei erhaltenen Resultate angegeben, wobei „berechnet“ die Summe der Einzelwerthe bedeutet:

Tabelle 6.

Platten	Beob.	Berechn.	Diff.
Wismuth *A*, *B*, *C* . . .	35,18	35,58	−0,4
Antimon *A*, *B*, *C* . . .	101,9	101,8	+0,1
Blei *A*, *B*, *C* . . .	209,4	208,4	+1,0

Platten	Beob.	Berechn.	Diff.
Cadmium I. *A*, *B* . . .	329,7	329,3	+0,4
Cadmium II. *A*, *B* . . .	328,2	328,9	−0,7
Zinn *A*, *B* . . .	185,7	186,2	−0,5
Zink *A*, *B* . . .	416,9	417,4	−0,5

Bei diesen Versuchen ist indess ein Umstand zu beobachten. Die Inductionswirkung einer Platte wird durch ihre Stellung zwischen den Rollen etwas beeinflusst. Bei unserer Anordnung ist dieselbe am kleinsten, wenn die Platte sich in der Mitte befindet. Sobald daher eine grössere Zahl von Platten zwischen die Rollen gestellt wird, so üben die seitlich stehenden Platten einen etwas grösseren Einfluss aus, als in der Mitte. Dies kann natürlich ebenso gut von den untersuchten Platten, als von den compensirenden Platten gelten, sodass dickere und gut leitende Platten, welche eine grössere Zahl Compensationsplatten erfordern, infolge der seitlichen Stellung der letzteren einen etwas zu kleinen Inductionswerth erhalten. Es ist daher nothwendig, bei der von uns benutzten Methode gut leitende Platten möglichst dünn zu benutzen.

6. Aus den für jedes Metall gefundenen Werthen der Leitungsfähigkeit haben wir die Mittel genommen und dieselben in der folgenden Tabelle 7 mit den bisher von anderen Physikern gefundenen Zahlen zusammengestellt. Wir haben dabei nur solche Werthe der Leitungsfähigkeit benutzt, bei denen die chemische Reinheit der Metalle ausdrücklich durch die Verfasser hervorgehoben worden ist. Die Anzahl der hier heranzuziehenden Bestimmungen ist keine grosse. Wir haben benutzt:

1. Die Beobachtungen von A. Matthiessen und M. v. Bose.[1]) Dieselben sind an Drähten angestellt und durch die Angaben, dass Silber = 100, und Quecksilber = 1,656, auf letzteres reducirt.

2. Die Untersuchungen von Bénoit[2]), bei denen eben-

1) A. Matthiessen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. 115. p. 393. 1862.
2) Bénoit, Compt. rend. 76. p. 342. 1873.

falls Drähte benutzt wurden, und auch eine Angabe über die Leitungsfähigkeit von Quecksilber sich findet.

3. Die Zahlen von H. F. Weber.[1]) Dieselben wurden durch Beobachtung der dämpfenden Wirkung von massiven Metallringen auf eine schwingende Magnetnadel gewonnen. Sie sind mit unseren Versuchen die einzigen, bei denen die Leitungsfähigkeit reiner Metalle aus Strömungen in körperlichen Leitern bestimmt wurde. Die Reduction auf Quecksilber von 0° erfolgte nach Angabe des Verfassers, nach welcher der Werth der Leitungsfähigkeit desselben $1{,}045 \cdot 10^{-5}$ nach absolutem Maass beträgt.

Die Zusätze (*h*) und (*w*) bei den beiden ersten Reihen bedeuten hart und weich.

Tabelle 7.

Leitungsfähigkeit von Metallen bei 0°, bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit.

	A. Matthiessen, M. v. Bose	Bénoit	H. F. Weber	A. Oberbeck, J. Bergmann
Kupfer	60,36 (*h*)	55,86 (*w*)	—	54,87
Aluminium	—	30,86 (*w*)	—	30,17
Magnesium	—	22,57 (*h*)	—	18,94
Zink	17,52	16,92 (*w*) 16,10 (*h*)	16,65	15,93
Cadmium	14,32	13,96 (*h*)	13,95	13,77
Zinn	7,56	8,237	9,876	9,045
Blei	5,02	4,819	5,111	4,688
Antimon	2,79	—	—	2,459
Wismuth	0,75	—	0,8004	0,8205

Die Zahlen für die einzelnen Metalle weichen zum Theil noch recht weit voneinander ab. Beim Zinn beträgt der Unterschied der grössten und kleinsten Zahl ungefähr 25 Proc.

Besser stimmen die Werthe für Cadmium, Blei und Zink. Ein charakteristischer Unterschied der beiden ersten Reihen (Metalle als Drähte) und der beiden letzten (die Metalle als körperliche Leiter) tritt auch nicht hervor. Vielmehr stimmen unsere eigenen Versuche in einer ganzen Reihe von

1) H. F. Weber, Berl. Monatsber. 1880. p. 476.

Fällen mit denjenigen von Bénoit gut überein. Bei dem bisherigen Stand unserer Untersuchungen können wir daher nur Grenzen angeben, zwischen denen die Leitungsfähigkeit der reinen Metalle liegt, Grenzen, die zum Theil enger, zum Theil weiter sind.

6. Da unsere Methode gestattet, die Leitungsfähigkeit der Metalle schnell und sicher zu bestimmen, wenn man dieselben in Form dünner Platten sich verschaffen kann, so haben wir gelegentlich noch eine ganze Anzahl von Metallblechen untersucht. So fanden wir für gewöhnliches Zinkblech die Zahl 13,2, für Neusilber 6,95, für Messing 13,9; diese Werthe gelten für eine Temperatur von 16 bis 17° und sind bezogen auf Quecksilber von gleicher Temperatur als Einheit. Besonders fruchtbar dürfte ferner die Methode für Legirungen sein. So haben wir für zwei Platten von Wood'schem Metall die Leitungsfähigkeiten zu 2,23 und 2,25 gefunden.

Wir haben endlich noch eine kreisförmige, sehr dünne Platinplatte galvanoplastisch mit Kupfer bedeckt und den Inductionswerth der unbedeckten und der bedeckten Platte bestimmt. Die Differenz gibt die Inductionswirkung der galvanoplastischen Kupferschicht. Die Leitungsfähigkeit derselben scheint wesentlich abhängig von der Natur der Lösung, aus welcher der Niederschlag erfolgt, und von der Stromdichtigkeit.

Selbstverständlich kann unsere Methode nicht angewandt werden, wenn es sich um Eisen oder andere, stark magnetisirbare Metalle handelt, während der Diamagnetismus oder schwache Magnetismus der meisten Metalle nur einen verschwindend kleinen Einfluss ausüben kann. Vergleicht man die Ablenkungen, welche eine magnetisch nicht polarisirbare Platte und eine Eisenplatte an derselben Stelle der Inductionswage hervorbringen, so findet man zunächst, dass dieselben verschiedenes Vorzeichen haben. So wurden bei einem Versuche zuerst zwei Kupferplatten von 0,6 mm Dicke zwischen das eine Rollenpaar gebracht. Dieselben bewirkten eine Ablenkung von + 374 Scalentheilen. Wurde dagegen

an denselben Ort eine Eisenplatte von 0,43 mm Dicke gestellt, so erhielten wir eine Ablenkung von −593, bei einer Platte von 0,64 mm eine solche von −631 Scalentheilen. Wurden neben die letzte Platte die beiden Kupferplatten gestellt, so ging die Ablenkung auf −351 zurück. Doch gelang es nicht, durch weitere Hinzufügung von Kupferplatten die Ablenkung auf Null zu bringen.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass die Eisenplatte eine Doppelwirkung ausübt: eine directe Verstärkung der Induction und eine ähnliche Wirkung, wie die übrigen Platten. Eine eingehendere Erklärung dieser Erscheinung ist in der nachfolgenden Abhandlung „Zur Theorie der Inductionswage“ gegeben.

Greifswald, den 15. Mai 1887.

V. *Zur Theorie der Inductionswage; von A. Oberbeck.*

1. In vorstehender Abhandlung wurde vom Verfasser im Verein mit J. Bergmann eine Methode beschrieben, die Leitungsfähigkeit von Metallen für Electricität mit Hülfe der „Inductionswage“ zu bestimmen. Bei derselben wird bekanntlich durch eine von veränderlichen Strömen durchflossene Drahtrolle in einer nahen Metallmasse ein System von Inductionsströmen erregt. Diese induciren ihrerseits in einer zweiten Rolle Ströme, welche bei der oben angeführten Untersuchung theils direct mit Hülfe eines Electrodynamometers beobachtet, theils durch die Inductionswirkung anderer Metallmassen, welche sich in ähnlicher Weise in dem Zwischenraume eines Rollenpaares befanden, compensirt wurden.

Eine eingehendere theoretische Behandlung dieses Vorgangs dürfte aus mehreren Gründen nicht überflüssig sein.

Zwar wurde, im Anschluss an die erste Beschreibung der Inductionswage von Hughes, eine Theorie derselben von O. J. Lodge[1]) gegeben. Derselbe setzt aber an Stelle des Stromsystems in einem körperlichen Leiter einen einzelnen Kreisstrom. Eine solche Annahme ist indess bei den meisten Versuchen nicht mehr zutreffend.

Ferner handelt es sich in den angeführten Versuchen nicht um die Bedingungen, unter welchen ein Telephon schweigt, sondern um die Berechnung der Ablenkungen eines Electrodynamometers, welche (vgl. die Tabellen 1, 2, 3) bei Einschaltung einer Drahtrolle mit veränderlichem Widerstand und eines Systems von mehreren kreisförmigen Metallplatten einen so eigenthümlichen Verlauf zeigen, dass sie einer näheren Erklärung bedürfen.

Endlich beruht die dort beschriebene Methode, obgleich durch directe Versuche auf ihre Zuverlässigkeit geprüft, auf Erwägungen, welche der theoretischen Untersuchung dieser Erscheinung ihre Entstehung verdanken.

Demgemäss sollen hier die Umstände näher untersucht werden, von denen die Ablenkung des Electrodynamometers abhängt, wenn in den Differentialinductor eine in sich geschlossene Drahtrolle oder aber Metallmassen eingeführt werden. Von letzteren habe ich als besondere Fälle kreisförmige Platten und Kugeln behandelt.

2. Wenn die Oeffnung und Schliessung des primären Kreises schnell und gleichmässig erfolgt, so kann man die in einem secundären Kreise inducirte electromotorische Kraft als eine periodische ansehen. Bezeichnet man die Anzahl der Unterbrechungen in einer Secunde mit n, so ist dieselbe:

$$a \cdot \cos(n\pi t) + b \cdot \sin(n\pi t),$$

oder gleich einer Summe ähnlicher Ausdrücke, welche Glieder enthält mit $\cos(2n\pi t)$, $\cos(3n\pi t)$ etc. Da diese Erweiterung keine Schwierigkeit macht, so will ich mich hier auf das erste Glied beschränken.

Wirkt diese electromotorische Kraft in einem secun-

1) O. J. Lodge, Phil. Mag. (5) 9. p. 123. 1880.

dären Kreis, dessen Widerstand w, dessen Inductionscoëfficient p ist, so gilt für die Stromintensität i die Gleichung:

$$(1) \qquad wi + p\frac{di}{dt} = a\cos(n\pi t) + b\sin(n\pi t).$$

Setzt man zur Abkürzung $n\pi = m$, so ist die Lösung:

$$(2) \qquad \begin{cases} i = A\cos(mt) + B,\ \sin(mt), \\ \text{wo:} \quad A = \dfrac{aw - mpb}{w^2 + m^2p^2}, \quad B = \dfrac{ap + bw}{w^2 + m^2p^2}. \end{cases}$$

Ist in einen solchen Stromkreis ein Telephon eingeschaltet, so kann dasselbe nur schweigen, wenn gleichzeitig:

$$A = B = 0.$$

Bei der zu Anfang citirten Untersuchung wurden durch denselben primären Strom in zwei secundären Kreisen Ströme inducirt. Die inducirten electromotorischen Kräfte haben für beide Kreise gleiche Schwingungszahl, aber verschiedene Stärke und auch, da bei dem einen Inductionsvorgang ein starker Eisenkern mitwirkte, verschiedene Phasen. Man erhält die Gleichungen für die beiden Ströme aus (2), wenn man den dort vorkommenden Grössen (mit Ausnahme von m) die Indices 1 und 2 hinzufügt. Treten diese beiden Ströme an einem Electrodynamometer in Wechselwirkung, so ist die Ablenkung desselben dem Ausdruck:

$$A_1A_2 + B_1B_2$$

proportional.

Setzt man für A_1, A_2 u. s. w. die oben gefundenen Werthe ein und bezeichnet die gesuchte Ablenkung des Electrodynamometers mit α, so gilt für dieselbe die Gleichung:

$$(3) \qquad \alpha = \frac{(w_1w_2 + m^2p_1p_2)(a_1a_2 + b_1b_2) + m(w_1p_2 - p_1w_2)(b_1a_2 - a_1b_2)}{(w_1^2 + m^2p_1^2)(w_2^2 + m^2p_2^2)}.$$

Von diesen beiden Stromkreisen sei der erste derjenige, in welchem die Inductionsströme compensirt, und in welchen das Telephon, wenn man dieses Instrument anwendet, eingeführt wird. Der zweite Stromkreis dient, wie früher auseinandergesetzt, nur zur Herstellung einer möglichst grossen Empfindlichkeit. Ordnet man den oben stehenden Ausdruck nach den Grössen a_1 und b_1 und setzt zur Abkürzung:

$$C = \frac{a_2(w_1 w_2 + m^2 p_1 p_2) - b_2 m(w_1 p_2 - p_1 w_2)}{(w_1^2 + m^2 p_1^2)(w_2^2 + m^2 p_2^2)},$$

$$D = \frac{b_2(w_1 w_2 + m^2 p_1 p_2) + a_2 m(w_1 p_2 - p_1 w_2)}{(w_1^2 + m^2 p_1^2)(w_2^2 + m^2 p_2^2)},$$

so ist:

(4) $$\alpha = a_1 C + b_1 D.$$

Die Ablenkung des Electrodynamometers hängt demnach von der Summe zweier Glieder ab. In denselben sind die Grössen C und D als unveränderlich oder doch nur als Functionen der Schwingungszahl anzusehen, während a_1 und b_1 von der Wechselwirkung der Rollen des Differentialinductors und von den zwischen dieselben gebrachten Leitern abhängen.

Bei den Versuchen mit der Inductionswage wird zuerst die Wirkung des primären Kreises auf den secundären durch Regulirung der beiden Rollenpaare vollständig wieder aufgehoben, sodass: $a_1 = b_1 = 0$ ist.

Wird dann durch Einführung leitender Körper in den Zwischenraum des einen Paares ein neues System von Inductionsströmen erregt, so hängt von diesem allein die Ablenkung ab.

Ich will zunächst den einfachsten Fall betrachten, wo eine flache Drahtrolle hierzu benutzt wird. Widerstand, Inductionscoëfficient und Stromstärke derselben seien: W, P, J. Die von Seiten des primären Stromkreises inducirte, electromotorische Kraft sei:

$$A\cos(mt).$$

Dann dient zur Berechnung von J die Gleichung:

$$WJ + P\frac{dJ}{dt} = A\cos(mt).$$

Hieraus folgt:

$$J = \frac{A(W.\cos(mt) + mP\sin(mt))}{W^2 + m^2 P^2}.$$

Bezeichnet man den Inductionscoëfficienten dieser Rolle auf die nahestehende Rolle des secundären Kreises mit q, so ist die in demselben inducirte electromotorische Kraft:

$$-q\frac{dJ}{dt},$$

wenn von der Rückwirkung dieses (tertiären) Stromes auf den secundären abgesehen wird.

Hiernach erhalten die Grössen a_1 und b_1 die Werthe:

$$a_1 = -\frac{qAm^2P}{W^2+m^2P^2}, \qquad b_1 = +\frac{qAmW}{W^2+m^2P^2}.$$

Für die Ablenkung am Electrodynamometer erhält man den Ausdruck:

$$\alpha = -\frac{qAm}{W^2+m^2P^2}\{mPC - WD\}. \tag{5}$$

Ist P klein und W verhältnissmässig gross, so kann m^2P^2 im Vergleich zu W^2 vernachlässigt werden, und man erhält:

$$\alpha = qAm\left\{\frac{D}{W} - \frac{mPC}{W^2}\right\}.$$

Die Ablenkung wird also bei sehr grossen Widerständen denselben umgekehrt proportional; bei kleineren übt das zweite, negative Glied einen grösseren Einfluss aus. Für einen gewissen Widerstand ist die Ablenkung am grössten; sie kann für kleine Widerstände Null werden und das Vorzeichen wechseln.

Die in Tab. 1 der vorangehenden Abhandlung[1]) mitgetheilten Beobachtungsreihen finden hierdurch ihre Erklärung. Das erwähnte Maximum findet sich noch bei der ersten Reihe. Das Herabsinken der Ablenkung auf Null und der Wechsel des Zeichens kommt nicht vor, da die kleinen Widerstandswerthe, um die es sich dabei handelt, experimentell nicht hergestellt werden konnten.

3. Bei der Anwendung der Inductionswage auf körperliche Leiter handelt es sich um die Berechnung der Stromsysteme, welche in denselben durch die Veränderungen des electromagnetischen Feldes zwischen den beiden Rollen hervorgerufen werden, und um die inducirende Wirkung dieser Ströme auf die zweite Rolle.

Ich stelle zunächst die allgemeinen, hierbei in Betracht kommenden Gleichungen zusammen. Dabei mag von vornherein eine Vereinfachung eingeführt werden, welche der gewöhnlich benutzten Versuchsanordnung entspricht. Es sollen nämlich die in den Leitern erregten Inductionsströme

1) p. 797.

so verlaufen, dass eine Ladung der Leiter an ihren freien Oberflächen mit ruhender Electricität nicht eintritt. Mit anderen Worten: die Inductionsströme sollen stets in geschlossenen Bahnen fliessen. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn das electromagnetische Kraftfeld symmetrisch in Bezug auf eine Axe ist, und die Leiter Rotationskörper sind, deren Rotationsaxe mit der Symmetrieaxe des Kraftfeldes zusammenfällt. Das magnetische Kraftfeld rühre her von magnetischen Massen (oder electrischen Strömen), deren Potential P_0 sein möge. Bildet man dann die Functionen U_0, V_0, W_0, welche den Bedingungen:

$$(6)\quad \begin{cases} -\frac{\partial P_0}{\partial x} = \frac{\partial V_0}{\partial z} - \frac{\partial W_0}{\partial y}, \qquad -\frac{\partial P_0}{\partial y} = \frac{\partial W_0}{\partial x} - \frac{\partial U_0}{\partial z}, \\ -\frac{\partial P_0}{\partial z} = \frac{\partial U_0}{\partial y} - \frac{\partial V_0}{\partial x} \end{cases}$$

genügen sollen, so sind die Componenten der inducirten electromotorischen Kraft, welche von den Veränderungen des Magnetfeldes herrühren, im Punkt x, y, z:

$$-\frac{\partial U_0}{\partial t}, \qquad -\frac{\partial V_0}{\partial t}, \qquad -\frac{\partial W_0}{\partial t}.$$

Gehört der betreffende Punkt einem Leiter an, so wird hierdurch eine Strömung inducirt, deren Componenten u, v, w sein mögen. Bildet man mit ihrer Hülfe die Potentiale:

$$U = \iiint \frac{u'\,dx'\,dy'\,dz'}{r},$$

und die entsprechenden Functionen V, W, wobei die Integration über den ganzen leitenden Körper auszudehnen ist, so liefern dieselben:

a) für das Innere des Leiters die weiteren Componenten der electromotorischen Kraft nach den drei Axen:

$$-\frac{\partial U}{\partial t}, \qquad -\frac{\partial V}{\partial t}, \qquad -\frac{\partial W}{\partial t}.$$

b) für Punkte ausserhalb desselben die Veränderungen des Magnetfeldes, da zu der Function P_0 jetzt eine weitere Function P hinzutritt, welche aus dem Gleichungssystem:

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{lll} -\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}, & -\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}, \\ & -\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \end{array}\right.$$

zu berechnen ist.

Bezeichnet λ die Leitungsfähigkeit, so bestehen für den Leiter die Gleichungen:

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{ll} u = -\lambda\left\{\frac{\partial U_0}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t}\right\}, & v = -\lambda\left\{\frac{\partial V_0}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial t}\right\}, \\ & w = -\lambda\left\{\frac{\partial W_0}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial t}\right\}. \end{array}\right.$$

wobei vorausgesetzt wird, dass das Medium magnetisch nicht polarisirbar ist.

Berücksichtigt man die Definition von U, als Potential, so ist weiter: $\Delta U = -4\pi u$, oder:

$$(9)\quad \left\{\begin{array}{ll} \Delta U = 4\pi\lambda\left\{\frac{\partial U_0}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t}\right\}, & \Delta V = 4\pi\lambda\left\{\frac{\partial V_0}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial t}\right\}, \\ & \Delta W = 4\pi\lambda\left\{\frac{\partial W_0}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial t}\right\}. \end{array}\right.$$

welche Gleichungen für das Innere des Leiters gelten, während ausserhalb:

$$(10)\qquad \Delta U = \Delta V = \Delta W = 0.$$

An der Grenze der Leiter müssen diese Functionen die gewöhnlichen Continuitätsbedingungen der Potentiale erfüllen.

Hiernach kann die electromagnetische Wirkung der Inductionsströme in leitenden Körpern berechnet werden, ohne dass man die Stromcomponenten selbst zu kennen braucht.

4. Es soll jetzt zuerst der Fall behandelt werden, dass der Leiter aus einer dünnen, kreisförmigen Platte besteht[1]), deren Mittelpunkt auf der z-Axe liegt. Zu beiden Seiten der Platte, derselben parallel, sind zwei Drahtkreise aufgestellt, deren Mittelpunkte ebenfalls auf die z-Axe fallen. Von diesen enthält der erste mit dem Radius a den veränderlichen, inducirenden Strom i, während in dem anderen Kreis

1) Ueber die Induction in leitenden Flächen vgl. Cl. Maxwell, Electricität und Magnetismus; deutsch von B. Weinstein, 2. p. 340. 1883. Die dort angedeuteten Rechnungen sind nur für unendlich grosse Platten und für bewegte Magnetpole ausgeführt.

mit dem Radius b theils direct, theils durch Vermittelung der leitenden Platte electromotorische Kräfte inducirt werden.

Der beschriebenen Anordnung entsprechend verlaufen die in der Platte selbst inducirten Ströme in concentrischen Kreisen. Die Stromintensität ω (pro Flächeneinheit) in einem derselben ist nur eine Function des Abstandes ϱ der Strombahn vom Mittelpunkt. Bezeichnet man dieselbe mit $\psi(\varrho)$, so sind die Stromcomponenten für den Punkt x, y, z der Platte:

$$u = \psi(\varrho) \cdot \frac{y}{\varrho}, \quad v = -\psi(\varrho)\frac{x}{\varrho}, \quad w = 0, \quad \text{oder:}$$

$$(11) \qquad \begin{cases} u = \dfrac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad v = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad w = 0, \\ \text{wenn:} \quad d\varphi = \psi(\varrho)\, d\varrho. \end{cases}$$

Setzt man in gleicher Weise für Punkte der Platte:

$$U_0 = \frac{\partial f_0}{\partial y}, \quad V_0 = -\frac{\partial f_0}{\partial x}, \quad W_0 = 0,$$

$$U = \frac{\partial f}{\partial y}, \quad V = -\frac{\partial f}{\partial x}, \quad W = 0,$$

so ist nach den Gleichungen (8):

$$(12) \qquad \varphi = -\lambda\left\{\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t}\right\} + F(z).$$

Die hier hinzugefügte $F(z)$ ist als Integrationsconstante in Bezug auf x und y anzusehen.

Das electromagnetische Potential der Platte lässt sich mit Hülfe der Stromfunction φ in der folgenden Weise berechnen. Im Punkt A der Platte sei:

$$\omega = \psi(\sigma),$$

wenn mit σ die Entfernung des Punktes A vom Mittelpunkt bezeichnet wird. In der durch A gehenden Kreisbahn ist dann die Gesammtintensität:

$$J = \psi(\sigma) \cdot \delta \cdot d\sigma,$$

wenn δ die Dicke der Platte bedeutet.

Das Potential dieses Kreisstromes erhält man, wenn man die Kreisfläche mit dem Radius σ mit einer Doppelbelegung von der Dichtigkeit J versieht.

Ein anderer Punkt B der Platte in der Entfernung ϱ vom Mittelpunkt, wo $\varrho < \sigma$ angenommen ist, erhält daher

von dem Kreisstrom in A die Belegung J. Folglich ist die Belegung, welche von allen übrigen Kreisströmen σ herrührt:

$$\Sigma J = \Sigma \psi(\sigma) . \delta . d\sigma,$$

welche Summen von $\sigma = \varrho$, bis $\sigma = R$ zu nehmen ist, wenn der Radius der Platte R ist.

Mit Rücksicht auf Gl. (11) ist daher die Dichtigkeit in B:

$$\{\varphi(R) - \varphi(\varrho)\}\delta.$$

Bezeichnet man die Entfernung des Oberflächenelementes B von einem Punkt x_1, y_1, z_1, ausserhalb der Platte mit r, so ist das electromagnetische Potential derselben:

$$P = -\frac{\partial}{\partial z_1}\int \frac{do}{r}\{\varphi(R) - \varphi(\varrho)\}\delta. \tag{13}$$

Um die in dem zweiten Kreisstrom inducirte, electromotorische Kraft zu finden, hat man den Ausdruck:

$$E = \frac{\partial}{\partial t}\int \frac{\partial P}{\partial z_1} do \tag{14}$$

zu bilden, in welchem die Integration über die Fläche dieses Kreises zu erstrecken ist.

Den Ausgangspunkt der ganzen Rechnung bildet die Bestimmung der Function f_0. Dieselbe erhält man aus dem Potential des inducirenden Kreises, welches früher mit P_0 bezeichnet wurde. Dasselbe ist bekanntlich:

$$P_0 = -\frac{\partial K}{\partial z},$$

wenn K das Potential der ersten Kreisfläche, mit Masse von der Dichtigkeit i belegt, bedeutet. Nach den Gleichungen (6) ist dann:

$$f_0 = -K, \tag{15}$$

wobei von der Hinzufügung einer Constanten abgesehen werden kann.

Zum Verständniss der Vorgänge bei der Inductionswage schien es mir hinreichend, diese Gleichungen auf zwei einfache Beispiele anzuwenden und auch bei diesen die Rechnung nur für die Glieder erster Ordnung — also mit Vernachlässigung der Inductionsströme in der Platte — durchzuführen. Es sollen daher die folgenden Annahmen gemacht werden:

a) die beiden Kreisströme haben Radien, welche klein sind im Vergleich zu ihren Entfernungen von der Platte,

b) der Radius der Platte sei klein im Vergleich zu den Radien der Kreisströme und zu den Entfernungen derselben.

a) Bei der ersten Annahme kann man setzen:

$$-K = f_0 = -\frac{\pi a^2 i}{r},$$

wo r die Entfernung des ersten Kreismittelpunktes, der gleichzeitig Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems sein mag, von einem Punkt xyz der Platte bedeutet.

Dann ist:

$$\varphi = -\lambda\frac{\partial f_0}{dt} + F(z) = +\frac{\lambda\pi a^2}{\sqrt{\varrho^2+z^2}}\frac{di}{dt} + F(z).$$

Das electromagnetische Potential der Platte kann daher als herrührend von der Doppelbelegung:

$$\lambda\,.\,\delta\,.\,\pi a^2\frac{di}{dt}\left\{\frac{1}{\sqrt{R^2+z^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho^2+z^2}}\right\}$$

angesehen werden.

Da der Radius des zweiten Kreisstroms klein sein soll, so braucht die Function P nur für Punkte der z-Axe berechnet zu werden. Für diese erhält man, wenn man sich jetzt den Anfangspunkt in den Plattenmittelpunkt verlegt denkt und die Entfernung desselben vom Mittelpunkt des zweiten Kreises mit z_1 bezeichnet:

$$P = 2\pi\lambda\delta\,.\,\pi a^2\frac{di}{dt}\cdot$$

$$\cdot\frac{\partial}{\partial z_1}\left[\log\left\{\sqrt{R^2+z^2}+\sqrt{R^2+z_1^2}\right\} - \log(z+z_1) - \frac{\sqrt{R^2+z_1^2}-z_1}{\sqrt{R^2+z^2}}\right].$$

Nach Gl. (14) ist dann die in dem zweiten Kreise inducirte electromotorische Kraft:

$$(16)\quad \left\{\begin{array}{c} E = 2\pi\lambda\delta\,.\,\pi a^2\,. \\ .\,\pi b^2\frac{d^2 i}{dt^2}\left\{\frac{1}{(z+z_1)^2} - \frac{R^2+\sqrt{R^2+z^2}\sqrt{R^2+z_1^2}}{\sqrt{R^2+z^2}\sqrt{R^2+z_1^2}\left(\sqrt{R^2+z^2}+\sqrt{R^2+z_1^2}\right)^2}\right\}. \end{array}\right.$$

Steht die Platte in der Mitte zwischen den beiden Kreisströmen, ist also $z = z_1$, so ist:

$$E = \frac{\pi\delta\,.\,\pi a^2\,.\,\pi b^2\,.\,\pi R^4}{2z^3(R^2+z^2)^3}\frac{d^2 i}{dt^2}.$$

Lässt man den Radius der Platte unendlich gross werden, so ist:

$$E = \frac{2\pi\lambda\delta\,\pi a^2\,\pi b^2}{(z+z_1)^2}\,\frac{d^2i}{dt^2}.$$

b) Bei der zweiten Annahme braucht das Potential des ersten Kreisstromes nur für Punkte in der Nähe der z-Axe bekannt zu sein. Man kann dasselbe nach der allgemeinen Formel:

$$Q = Q_0 - \frac{\varrho^2}{2^2}\frac{d^2Q_0}{dz^2} + \cdots\cdots$$

entwickeln, welche für jede Function von ϱ und z gilt, die der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial Q}{\partial \varrho} = 0$$

genügt. Beschränken wir uns auf die beiden ersten Glieder der Reihe, so ist:

$$K = -f_0 = 2\pi i\left[\sqrt{a^2+z^2} - z - \frac{\varrho^2}{4}\,\frac{a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}\right].$$

Ferner: $\varphi(R) - \varphi(\varrho) = \frac{\pi\lambda}{2}\frac{di}{dt}\,\frac{a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}(\varrho^2 - R^2)$.

Ist der Radius der Metallplatte klein im Vergleich zu der Entfernung derselben von dem zweiten Kreisstrom, so kann man sich die ganze Belegung im Mittelpunkt angehäuft denken. Dieselbe ist:

$$-\frac{\lambda\delta\,\pi a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}\,\frac{\pi R^4}{4}\,\frac{d^2i}{dt^2}.$$

Bezeichnet man die Entfernung eines Flächenelementes des zweiten Kreisstromes von dem Plattencentrum, in welches jetzt wieder der Coordinatenanfangspunkt verlegt werden mag, mit:

$$r_1^2 = \varrho_1^2 + z_1^2,$$

so ist:

$$P = \frac{\lambda\delta\,\pi a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}\,\frac{\pi R^4}{4}\,\frac{di}{dt}\cdot\frac{\partial\frac{1}{r_1}}{\partial z_1},$$

und die ganze electromotorische Kraft nach Gl. (14):

$$E = \frac{\lambda\delta\,\pi a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}\,\frac{\pi b^2}{(b^2+z_1^2)^{3/2}}\,\frac{\pi R^4}{2}\,\frac{d^2i}{dt^2}. \tag{17}$$

Wird die Entfernung der beiden Kreisströme als constant angesehen, setzt man also:

$$z + z_1 = 2c,$$

so hängt die electromotorische Kraft von der Stellung der Platte zwischen den Kreisströmen ab. Bezeichnet man die Entfernung ihres Mittelpunktes von dem Mittelpunkte der Verbindungslinie mit ζ und nimmt noch an, dass:

$$a = b,$$

so sind die folgenden beiden Fälle zu unterscheiden:

1) $a^2 > 2c^2$.

Für $\zeta = 0$ ist E am grössten.

2) $a^2 < 2c^2$.

Für $\zeta = 0$ hat E ein Minimum, während dasselbe für $\zeta = \pm \sqrt{2c^2 - a^2}$ zwei Maxima besitzt.

Sind die vereinfachenden Bedingungen nicht erfüllt, welche bei den beiden Beispielen gestellt wurden, so lässt sich das Problem nur durch complicirtere Reihenentwickelungen lösen. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Inductionsströme in der Platte liefert ferner weitere Glieder in den Ausdruck für die electromotorische Kraft, von denen sich jedenfalls übersehen lässt, dass dieselben mit den Factoren:

$$(\lambda\delta)^2 \cdot \frac{d^3 i}{dt^3}, \qquad (\lambda\delta)^3 \cdot \frac{d^4 i}{dt^4}, \text{ etc.}$$

versehen sind.

Ist der primäre Strom periodisch veränderlich, also:

$$i = A \cdot \cos(mt),$$

so ist die inducirte electromotorische Kraft ein Ausdruck von der Form:

$$a_1 \cos(mt) + b_1 \sin(mt).$$

Die ersten Glieder von a_1 und b_1 sind dann proportional mit:

$$m^2\lambda\delta \quad \text{und} \quad -m^3(\lambda\delta)^2,$$

sodass die Ablenkung des Electrodynamometers nach Gl.(4) ist:

$$\alpha = m^2\{\lambda\delta p C - m(\lambda\delta)^2 q D\},$$

wo p und q von der Stellung der Kreisströme und der Platte und von ihren Radien abhängen.

Hiernach finden die Resultate der Tabellen 2 und 3 ihre Erklärung.

Durch Vergrösserung der Dicke oder durch Vermehrung der Anzahl der eingeschalteten Platten wächst die Ablenkung,

1) Vgl. p. 798 u. 799.

aber langsamer als erstere. Sie kann ein Maximum erreichen und sogar ihr Vorzeichen wechseln, wie dies bei den Versuchen mit Kupferplatten ersichtlich ist.

Wird auch in das zweite Rollenpaar — zur Compensation — eine Metallplatte eingeführt, so wird dadurch eine neue electromotorische Kraft inducirt, für welche dieselben Betrachtungen anzustellen sind. Bei entgegengesetzter Verbindung der Rollen hängt dann die Ablenkung des Electrodynamometers von einem Ausdruck:

$$\alpha = (a_1 - a_1')\,C + (b_1 - b_1')\,D$$

ab, wo a_1 und b_1 die Wirkung des einen, a_1' und b_1' diejenigen des anderen Rollenpaares repräsentiren. Da bei dünnen kreisförmigen Platten a_1 und a_1', ebenso b_1 und b_1' gleiche Functionen der Producte: Dicke, Leitungsfähigkeit sind, so wird die Ablenkung Null, wenn die betreffenden Producte einander gleich sind. Hierauf beruht die von uns benutzte Methode, die Leitungsfähigkeit von Metallen zu bestimmen.

Von den Ausdrücken a_1 und b_1 hängt auch die Wirkung auf ein in den secundären Kreis eingeschaltetes Telephon ab. Compensirt man durch kreisförmige Platten von gleichem Durchmesser, so kann man bewirken, dass:

$$a_1 = a_1', \quad b_1 = b_1'.$$

In diesem Falle muss das Telephon schweigen. Wir haben gefunden, dass hierbei aber nicht eine so grosse Genauigkeit zu erreichen ist, wie mit Hülfe des Electrodynamometers.

Versucht man dagegen, wie Hughes gethan, durch anders gestaltete Metallstücke zu compensiren, so kann man das Telephon nicht mehr zum Schweigen bringen. Man erhält nur ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum, aus welchem sich wohl kaum eine exacte Bestimmung der Leitungsfähigkeit ableiten lässt.

5. Vollständig lässt sich die Rechnung ausführen, wenn die in die Inductionswage eingeführte Metallmasse eine Kugel ist.

Das Potential des electromagnetischen Feldes sei, wie früher, durch die Function P_0 ausgedrückt. Die Functionen U_0, V_0, W_0 werden dann zweckmässig aus P_0 in der folgen-

den Weise abgeleitet.[1]) Man bildet zunächst eine Function f_0, welche der Gleichung:

$$P_0 = f_0 + x\frac{\partial f_0}{\partial x} + y\frac{\partial f_0}{\partial y} + z\frac{\partial f_0}{\partial z} \tag{18}$$

genügt, wobei der Anfangspunkt der Coordinaten mit dem Kugelmittelpunkt zusammenfallen mag.

Die Functionen:

$$\left\{\begin{array}{l} U_0 = z\frac{\partial f_0}{\partial y} - y\frac{\partial f_0}{\partial z}, \qquad V_0 = x\frac{\partial f_0}{\partial z} - z\frac{\partial f_0}{\partial x}, \\ \qquad\qquad W_0 = y\frac{\partial f_0}{\partial x} - x\frac{\partial f_0}{\partial y} \end{array}\right. \tag{19}$$

erfüllen dann die Gleichungen (6), wenn man berücksichtigt, dass:

$$\Delta P_0 = \Delta f_0 = 0$$

sein muss.

In gleicher Weise setzen wir:

$$U = z\frac{\partial f}{\partial y} - y\frac{\partial f}{\partial z}, \qquad V = x\frac{\partial f}{\partial z} - z\frac{\partial f}{\partial x}, \qquad W = y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y}. \tag{20}$$

Bildet man hiernach die Gleichungen (9), so fallen dieselben in die eine Gleichung:

$$\Delta f = 4\pi\lambda\left\{\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t}\right\} \tag{21}$$

zusammen. Dieselbe gilt für Punkte im Inneren der Kugel, während für äussere Punkte:

$$\Delta U = \Delta V = \Delta W = \Delta f = 0$$

sein muss.

Die Function f kann daher ebenfalls als Potential von Massen angesehen werden, welche die Kugel erfüllen. Bezeichnet man dieselbe für den äusseren Raum mit f_a, so müssen an der Kugeloberfläche die Gleichungen gelten:

$$f = f_a, \qquad \frac{df}{dr} = \frac{df_a}{dr}.$$

Ist hiernach die Function f für den ganzen Raum bestimmt, so findet man die Veränderung, welche das electromagnetische Feld durch die Anwesenheit der Kugel erfährt, ausgedrückt durch die Function P, welche aus f durch die Gleichung:

---

1) Vgl. A. Oberbeck, Borchardt's Journ. 81. p. 69. 1875.

$$P = f_a + x\frac{\partial f_a}{\partial x} + y\frac{\partial f_a}{\partial y} + z\frac{\partial f_a}{\partial z} \tag{22}$$

zu bilden ist, wenn U, V, W die Gleichungen (7) erfüllen sollen. Die Function P_0 und die leicht aus ihr zu bildende Function f_0 möge als periodisch veränderlich angesehen werden. Es sei:

$$f_0 = G_0 \cos(mt). \tag{23}$$

Denkt man sich G_0 nach Kugelfunctionen entwickelt, so kann man setzen:

$$G_0 = \sum q_n r^n p_n,$$

wo p_n die Kugelfunction n. Ordnung ist, welche nur von dem Winkel von r mit der z-Axe abhängen soll, da wir auch hier an der Annahme der Symmetrie des Magnetfeldes in Bezug auf diese Axe festhalten wollen.

In gleicher Weise setzen wir:

$$f = (G - G_0)\cos(mt) + H\sin(mt), \tag{25}$$

dann zerfällt die Gl. (21) in die beiden neuen Gleichungen:

$$\Delta G = \varkappa^2 H, \qquad \Delta H = -\varkappa^2 G,$$

wenn $\varkappa^2 = 4\pi\lambda m$ gesetzt wird. G und H werden ebenfalls nach Kugelfunctionen entwickelt. Es sei:

$$\begin{cases} G = \sum p_n r^n \{a_n \varphi_n - b_n \psi_n\}. \\ H = \sum p_n r^n \{a_n \psi_n + b_n \varphi_n\}. \end{cases} \tag{26}$$

Hierin sind φ_n und ψ_n noch weiter zu berechnende Functionen von r, a_n und b_n Constanten. Die partiellen Differentialgleichungen für G und H gehen über in:

$$\frac{d^2\varphi_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r}\frac{d\varphi_n}{dr} = \varkappa^2\psi_n, \qquad \frac{d^2\psi_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r}\frac{d\psi_n}{dr} = -\varkappa^2\varphi_n.$$

Substituirt man:

$$\varkappa^2 = -i\mu^2, \qquad \text{wo: } i = \sqrt{-1},$$

multiplicirt man ferner die zweite Gleichung mit i, addirt beide Gleichungen und setzt:

$$F_n = \varphi_n + i\psi_n,$$

so ist:

$$\frac{d^2F_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r}\frac{dF_n}{dr} + \mu^2 F_n = 0.$$

Führt man endlich durch die Gleichung:

$$s = \mu r = \varkappa \sqrt{i}\, r$$

die neue Variable s ein, so ist:

$$\frac{d^2 F_n}{ds^2} + \frac{2n+2}{s}\frac{dF_n}{ds} + F_n = 0.$$

Die Function F_n kann leicht in Reihen nach Potenzen von s entwickelt werden. Man erhält die gesuchten Functionen φ_n und ψ_n aus derselben, wenn man r statt s einführt und die reellen und imaginären Glieder zusammenfasst.

Da wir uns hier auf die Behandlung einer Vollkugel beschränken wollen, so ist nur diejenige Lösung der Differentialgleichung zu benutzen, welche für $r = 0$ endlich bleibt. Hiernach ist:

$$F_n = 1 - \frac{s^2}{2(2n+3)} + \frac{s^4}{2.4.(2n+3)(2n+5)} - \frac{s^6}{2.4.6.(2n+3)(2n+5)(2n+7)} + \cdots\cdots$$

Ferner ist:

$$(27)\quad \begin{cases} \varphi_n = 1 - \dfrac{(\varkappa r)^4}{2.4.(2n+3)(2n+5)} + \cdots\cdots \\ \psi_n = -\dfrac{(\varkappa r)^2}{2(2n+3)} + \dfrac{(\varkappa r)^6}{2.4.6(2n+3)(2n+5)(2n+7)} - \cdots\cdots \end{cases}$$

Es handelt sich jetzt noch um die Bestimmung der Constanten a_n und b_n. Wie früher bemerkt, dient hierzu die Erfüllung der Bedingung, dass an der Oberfläche der Kugel die Function f und ihre Differentialquotienten nach r sich continuirlich verändern.

Für einen Punkt ausserhalb der Kugel sei:

$$(28)\qquad f_a = G_a \cos(mt) + H_a \sin(mt).$$

Dann sind für $r = R$ die Bedingungen zu erfüllen:

$$G - G_0 = G_a, \quad H = H_a, \quad \frac{\partial(G - G_0)}{\partial r} = \frac{\partial G_a}{\partial r}, \quad \frac{\partial H}{\partial r} = \frac{\partial H_a}{\partial r}.$$

Setzt man hier:

$$(29)\qquad G_a = \sum \frac{g_n p_n}{r^{n+1}}, \qquad H_a = \sum \frac{h_n p_n}{r^{n+1}},$$

wo g_n und h_n noch weiter zu bestimmende Constanten sind, so liefern die letzten Gleichungen, wenn man setzt:

$$(30)\quad N = \{\varphi_n(2n+1) + R\varphi_n'\}^2 + \{\psi_n(2n+1) + R\psi_n'\}^2.$$

$$(31)\quad \begin{cases} a_n = -\dfrac{q_n(2n+1)}{N}\{\varphi_n(2n+1) + R\varphi_n'\}, \\ b_n = -\dfrac{q_n(2n+1)}{N}\{\psi_n(2n+1) + R\psi_n'\}, \end{cases}$$

$$(32)\quad \begin{cases} g_n = \{a_n\varphi_n - b_n\psi_n - q_n\} R^{2n+1}, \\ h_n = \{a_n\psi_n + b_n\varphi_n\} R^{2n+1}. \end{cases}$$

Aus der Function f_a ist endlich nach Gl. (22) P zu bestimmen. Man erhält:

$$(33)\quad P = -\left[\cos(mt)\sum \frac{n g_n P_n}{r^{n+1}} + \sin(mt)\sum \frac{n h_n P_n}{r^{n+1}}\right].$$

Mit der Berechnung dieser Function kann das Problem als vollständig gelöst angesehen werden.

Die allgemeine Rechnung soll noch an einem einfachen Beispiel durchgeführt werden.

Das electromagnetische Feld sei homogen, also:

$$P_0 = H.z.\cos(mt),$$
$$f_0 = \tfrac{1}{2}H.z\cos(mt) = \tfrac{1}{2}Hr.\cos\vartheta.\cos(mt).$$

Dann ist:

$$P = -\frac{z}{r^3}\{g_1\cos(mt) + h_1\sin(mt)\}.$$

Durch die Anwesenheit der Kugel wird also das Magnetfeld so verändert, als ob im Centrum derselben ein kleiner Magnet sich befände, dessen Axe mit den Kraftlinien zusammenfällt, dessen Moment periodisch veränderlich ist. Doch ist die Phase desselben verschieden von der Phase der Aenderungen des ursprünglichen Feldes.

Hat die Kugel einen kleinen Radius, oder besteht dieselbe aus Material von solcher Leitungsfähigkeit, dass in den Reihenentwickelungen von φ_n und ψ_n Potenzen von:

$$\varkappa R = 4\pi\lambda m R,$$

welche höher sind, als die vierte, vernachlässigt werden können, so ist:

$$g_1 = -\frac{1}{315}H\frac{\varkappa^4 R^7}{1 + \frac{(\varkappa R)^4}{90}}, \qquad h_1 = \frac{H}{30}\frac{\varkappa^3 R^5}{1 + \frac{(\varkappa R)^4}{90}}.$$

6. Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Wirkung magnetisch stark polarisirbarer Körper zwischen den Rollen des Differentialinductors. Man kann dieselbe als eine zweifache auffassen. Zunächst übt der primäre Strom eine magnetisirende Wirkung auf den Zwischenkörper aus, welche den Veränderungen der magnetisirenden Kraft folgt. Hierdurch wird die directe inducirende Wirkung auf die secundäre Rolle verstärkt. Ausserdem werden aber in dem Eisenkörper, wie in jeder anderen leitenden Substanz Inductionsströme erregt, welche durch die magnetische Polarisirbarkeit noch verstärkt werden.

Bezeichnet man, wie früher, die Intensität des primären Stromes mit i, so ist hiernach die Inductionswirkung auf die secundäre Rolle einmal mit di/dt und dann noch mit d^2i/dt^2 proportional.

Besteht der Eisenkörper wie in dem zweiten Beispiel des Abschnitts 4 aus einer dünnen Eisenplatte von kleinem Radius, so kann man leicht die beiden in Betracht kommenden Wirkungen mit der dort erreichten Annäherung berechnen.

Die von dem ersten Kreisstrom mit dem Radius a herrührende electromagnetische Kraft ist für die Eisenplatte constant und von der Grösse:

$$H = \frac{2\pi a^2 i}{(a^2 + z^2)^{3/2}}.$$

Hierdurch wird dieselbe so magnetisirt, dass ihr magnetisches Moment:

$$\frac{k\pi R^2 . \delta}{1 + 4\pi k} \cdot H$$

beträgt. Ihre Wirkung nach aussen kann man sich ersetzt denken durch eine Doppelbelegung der Platte von der constanten Dichtigkeit:

$$\frac{kH}{1 + 4\pi k}.$$

Entsprechend den Veränderungen von H oder i inducirt dieselbe in der secundären Rolle mit dem Radius b eine electromotorische Kraft:

$$E_1 = - \frac{4\,(\pi a^2)\,(\pi b^2)\,\pi R^2 \,.\, k \,.\, \delta}{(a^2 + z^2)^{3/2}\,(b^2 + z^2)^{3/2}\,(1 + 4\pi k)} \frac{di}{dt}.$$

Die zweite electromotorische Kraft kann ganz ähnlich berechnet werden, wie früher. Nur ist zu berücksichtigen, dass die electromagnetische Wirkung H im Innern der Platte durch die magnetische Polarität auf $H/(1 + 4\pi k)$ herabsinkt, dass andererseits die magnetische Wirkung der Inductionsströme in der Platte einen solchen Einfluss ausübt, als ob die Leitungsfähigkeit durch den Factor: $1 + 4\pi k$ vergrössert wäre. Die beiden Factoren heben sich gegeneinander, und man erhält daher für die zweite electromotorische Kraft den früher Gl. (17) gefundenen Ausdruck.

Die beiden electromotorischen Kräfte unterscheiden sich in dem betrachteten Fall dadurch, dass:

1. die erste von der Leitungsfähigkeit, die zweite von der magnetischen Constanten unabhängig ist,

2. die erste mit $-di/dt$, die zweite mit $+d^2i/dt^2$ proportional ist.

Ist: $i = A.\cos(mt)$, so sind die entsprechenden Wirkungen proportional $+mA\sin(mt)$ und $-m^2A.\cos(mt)$.

Bei der Wirkung auf das Electrodynamometer (vgl. Gl. 4) sind daher a_1 und b_1 von entgegengesetztem Vorzeichen. Die am Schluss der vorangehenden, experimentellen Abhandlung beschriebenen Versuche zeigten, dass bei den dortigen Versuchsbedingungen die erste Wirkung erheblich stärker ist als die zweite, sodass bei Einschiebung einer dünnen Eisenplatte die Ablenkungen des Electrodynamometers entgegengesetztes Vorzeichen haben, wie bei einer Kupferplatte.

Greifswald, den 24. Mai 1887.

VI. *Beobachtungen über die galvanische Leitungsfähigkeit reinen Wassers und über seinen Temperaturcoëfficienten insbesondere;* *von E. Pfeiffer.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 7—9.)

§ 1. Form der Gefässe. — Es kamen zur Ermittelung der Widerstände zwei ganz verschieden construirte Glasgefässe zur Verwendung. Das grössere der beiden besass die bereits früher[1]) in diesen Annalen beschriebene Anordnung. Die einander als concentrische, 14 cm hohe Cylinder von 3,5 cm mittlerem Durchmesser im Abstande von circa 2 mm gegenüberstehenden Platinelectroden ergaben eine Widerstandscapacität von $10^{-10} \times 1273$.

Das zweite kleinere Widerstandsgefäss ist in Fig. 7 dargestellt. Ein cylindrisches, 20 cm hohes Glasgefäss ist oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen, unten in einen schweren Metallfuss eingekittet. Die Zu- und Ableitung geschieht durch seitlich eingeschmolzene Platindrähte, an welchen die beiden quadratischen Platinbleche von 3 cm Seitenlänge frei im Gefässe, also von der Gefässwand entfernt, hängen. Um dabei die völlige Unveränderlichkeit der Widerstandscapacität zu wahren, sind die beiden auf 2 mm Abstand einander gegenüberstehenden Electroden zu einem festen System dadurch verbunden, dass an den 4 Ecken und in der Mitte die Flächen kleine Durchbohrungen besitzen, durch welche 5 Glasstäbchen normal von einer Electrode zur anderen gelegt, und welche fest mit dem Platin zusammengeschmolzen wurden. Eine Durchbiegung und gegenseitige Verschiebung der Platten ist dadurch ausgeschlossen. Bei Erschütterungen federt nur das ganze Electrodensystem an den Aufhängedrähten, was die Constanz der Widerstandscapacität nicht beeinflusst. Die letztere Grösse ergab sich für dieses Gefäss zu $10^{-9} \times 2113$. Der Grund für die Construction dieses Gefässes soll später erörtert werden.

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 25. Taf. III. Fig. 8. 1885.

§ 2. Einfluss der Polarisation. — In beiden Gefässen waren die Platinelectroden, wie bei früheren Versuchen, nicht platinirt, da der Platinmohr ganz unerschöpfliche Mengen von Verunreinigungen zu enthalten scheint, die auch nach langandauernder sorgfältigster Reinigung der Electroden durch Auswaschen, Stehenlassen mit reinem Wasser u. dgl. immer wieder das eingefüllte reine Wasser rasch verderben. Bei dem grossen Gefäss Nr. I hat dies nichts weiter auf sich, denn die bedeutende Grösse der Electroden, deren jede eine Fläche von über 150 qcm besitzt, lassen den Einfluss der Polarisation schon bei mässiger Tourenzahl des Sinusinductors völlig verschwinden. Anders verhält es sich mit dem kleinen Gefäss Nr. II mit circa 9 qcm Electrodenfläche. Hier trat bei mässigen Widerständen der eingefüllten Flüssigkeit selbst bei hoher Tourenzahl die Polarisation sehr merklich auf; mit wachsenden Widerständen wurde ihr Einfluss kleiner und fiel bei Widerständen von mehreren Tausenden völlig in das Bereich der Versuchsfehler. Da nun bei den vorliegenden Messungen diese untere Grenze nicht überschritten wurde, so konnte auch das zweite Gefäss unbedenklich angewandt werden.

Die Erscheinung erklärt sich dadurch sehr einfach, dass mit wachsenden Widerständen die das Gefäss durchsetzenden Electricitätsmengen abnehmen; deshalb vermindert sich die abgeschiedene Menge der Ionen, die Dicke der in gewissen Intervallen auftretenden Schichten und damit die bei so unendlich feinen Belegungen wohl der Dicke der Schichten nahe proportionale Polarisation.

§ 3. Ermittelung der Widerstandscapacitäten. — Als Vergleichsgefäss diente ein solches von gewöhnlicher Form, wie es von F. Kohlrausch angegeben ist, mit platinirten Electroden und einer Capacität 10^{-8}. 1057.

In beiden zu untersuchenden Gefässen I und II musste ich Lösungen zur Aichung verwenden, die man für gewöhnlich als reines destillirtes Wasser bezeichnen würde, und zwar in Gefäss I wegen seiner sehr kleinen Capacität, in Gefäss II, um die Polarisation nach dem oben Gesagten zu vermeiden. Dadurch stellt sich jedoch ein Umstand ein, der die Schärfe

der Bestimmung beeinträchtigt, und dem ich zunächst einige Zeilen widmen möchte.

Zum Zweck der Aichung füllt man das Vergleichs- und das zu untersuchende Gefäss mit derselben Lösung und stellt sie in das gleiche grosse Wasserbad. Dann gibt die Widerstandsmessung beider Gefässe sofort die gesuchte Capacität. Bezeichnet man allgemein Capacität, Widerstand, Leitungsfähigkeit mit k, w und λ, und zwar für das bekannte Gefäss mit dem Index 0, für das unbekannte mit dem Index 1, dann ist allgemein: $k_0 = \lambda_0 w_0$, $k_1 = \lambda_1 w_1$ und daraus:

$$k_1 = k_0 \cdot \frac{w_1}{w_0} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right).$$

Im allgemeinen wird die Bestimmung deshalb so einfach, weil der eingeklammerte Factor = 1 ist. Bei dem von mir benutzten, reinen Wasser ist diese Annahme nicht mehr richtig; denn während des Stehens ändern sich die λ in beiden Gefässen in verschiedener Weise. Da zwischen Einfüllung und Widerstandsbestimmung nothwendig einige Zeit verstreichen muss, damit man der Gleichheit der Temperatur in beiden Gefässen sicher ist, so ist λ_1/λ_0 nicht mehr der Einheit gleich. Um diesen Fehler zu eliminiren, wurden die Widerstandsbestimmungen zweimal vorgenommen und die verflossene Zeit gemessen. Es ergaben sich dann durch die gewöhnliche Rechnung zwei verschiedene Capacitäten k_1' und k_1'', aus welchen für den Moment der Erfüllung das entsprechende k_1 extrapolirt wurde, was bei den schwachen Aenderungen der k_1 wohl von vornherein als statthaft erscheint. Durch den Verlauf von k_1 während mehrerer Zeitintervalle, habe ich mich auch von der ungefähren Proportionalität zwischen verflossener Zeit und Aenderung von k_1 überzeugt.

In der folgenden Tabelle Nr. I gebe ich die Beobachtungsreihe als Beispiel, welche zur Ermittelung der Capacität des Gefässes Nr. I angestellt wurde. In derselben bedeuten w_0 und w_1 die in Quecksilbereinheiten ausgedrückten Widerstände des Vergleichsgefässes und des Gefässes Nr. I; k_1' und k_1'' sind die aus diesen Werthen direct berechneten Capacitäten von Nr. I, mit 10^{10} multiplicirt. k_1 ist die mit dem-

selben Factor versehene, für den Moment der Einfüllung extrapolirte Capacität. Die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel 1273 ist 0,6 Proc., eine in Anbetracht der Fehlerquellen, sowie des starken Uebersetzungsverhältnisses (die Capacitäten der beiden Gefässe verhalten sich wie 83 : 1) befriedigende Uebereinstimmung.

Tabelle I.

Nr. des Vers.	Zeit der Einfüllung	1. Ablesung.				2. Ablesung.				k_1
		Zeit	w_0	w_1	k_1'	Zeit	w_0	w_1	k_1''	
1	4^h — ′	4^h 17′	9777	118,81	1282	4^h 41′	9655	118,73	1298	1270
2	9 10	9 34	9706	117,35	1275	9 57	9640	117,19	1283	1268
3	2 38	2 57	9494	115,21	1280	3 20	9450	115,18	1286	1276
4	4 55	5 13	9453	114,35	1276	5 37	9375	114,17	1284	1270
5	8 30	8 54	9548	115,41	1276	9 19	9506	115,42	1281	1271
6	9 34	9 52	9482	115,43	1284	10 16	9455	115,42	1288	1281

Mittel k_1 = 1273

Durch eine analoge Reihe, die ich nicht weiter mittheilen will, wurde auch die Capacität des Gefässes Nr. II ermittelt.

§ 4. Wirkung des Wassers auf die Glassubstanz der Gefässwände. Die bekannte Thatsache des Ansteigens der Leitungsfähigkeit von reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln beim ruhigen Stehenlassen in einem ganz reinen, völlig abgeschlossenen Gefäss beweist, dass Wasser die Glaswände angreift, und bestimmte Theile derselben in die Lösung gehen. Dieser Angriff findet bei allen Temperaturen, bei denen Wasser bestehen kann, statt; er steigt sehr rasch mit wachsender Temperatur. Ich betrachte zunächst die Vorgänge in einem und demselben Gefäss bei constanter Temperatur. Als Maass der aufgelösten Glassubstanz kann man das Steigen der Leitungsfähigkeit λ des eingefüllten Wassers pro Stunde ansehen, das ich mit Δ_h bezeichnen will. Beim neuen Gefäss sind die Δ_h beträchtlich, nehmen aber verhältnissmässig rasch ab, um nach einiger Zeit ziemlich constante Minimalwerthe zu erreichen, die auch bei vielmonatlichem Gebrauch sich nicht mehr wesentlich ändern. Offenbar hat man es also hier mit einer vorzugsweisen Auflösung gewisser Glasbestandtheile, etwa der Silicate

der löslichen Alkalimetalle, zu thun, welche bei frischer Oberfläche von hier direct in Lösung gehen. Die unlöslichen Bestandtheile bleiben gleichsam als Gerippe zurück, und das Vorhandensein der löslichen Theile wird immer seltener.

Lässt man das Wasser bei constanter Temperatur längere Zeit stehen, so bemerkt man mit steigendem λ auch ein langsames Wachsen von Δ_h. Innerhalb geringerer Zeitintervalle, etwa eines Tages, kann man diese Grösse als nahe constant ansehen, wie die Tab. II zeigt für eine im Gefäss II

Tabelle II ($T = 24{,}48^0$).

Tag	Stunde	λ	Δ_h	Tag	Stunde	λ	Δ_h
I	10^h 8′	2,186	0,040	II	7^h 49′	3,593	0,070
„	12 20	2,274	0,061	„	9 20	3,708	0,076
„	3 1	2,439	0,061	„	11 20	3,863	0,077
„	4 20	2,518	0,062	„	2 25	4,097	0,076
„	5 28	2,588	0,070	„	5 52	4,361	0,077
				III	8 36	5,506	0,078

beobachtete Wassersorte. Mittelst eines Thermostaten wurde bis auf einige Hundertel die Temperatur des umgebenden Wasserbades auf 24,48° erhalten. Abgesehen von der anfänglichen Abweichung, die unmittelbar nach Einfüllung immer auftritt, ist die Richtigkeit obiger Behauptungen, welche nur für ruhig stehendes Wasser gilt, sofort ersichtlich. Aus dem gesetzmässigen stetigen Verlauf dieser Grösse Δ_h muss man auf ein ganz gleichmässiges Inlösunggehen der Glassubstanz schliessen, d. h. in gleichen Zeiten werden gleiche Mengen aufgelöst; das allmähliche Wachsen von Δ_h beweist, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers der aufgelösten Menge nicht genau proportional ist, sondern etwas rascher wächst. Bildet man jedoch zu verschiedenen Zeiten den Ausdruck Δ_h/λ, so wird derselbe immer kleiner. Trotz des Steigens von Δ_h fällt es mit zunehmender Verunreinigung immer weniger gegen λ selbst ins Gewicht und kann schliesslich vernachlässigt werden. Ich habe mich vielfach von diesen Thatsachen überzeugt, gebe aber ausser der Tab. II keine Zahlen, weil diese aus den späteren Tabellen IV, V und VI über den Temperatur-

coëfficienten entnommen werden können, wo die Δ_h eine bedeutende Rolle spielen.

In welcher Weise die Δ_h, also der Angriff des Glases, mit der Temperatur steigen, ergibt sich aus folgenden Zahlen. In der ersten Horizontalreihe stehen die Temperaturen, in der zweiten die entsprechenden Δ_h, natürlich wegen ihrer Veränderlichkeit mit λ auf ungefähr gleiche Verunreinigung reducirt. Die Δ_h sind wie die Leitungsfähigkeiten auf $Hg = 1$ bezogen und mit 10^{10} multiplicirt:

T = 17,0°	24,5°	30,8°	das diesem Wasser zugehörige
Δ_h = 0,020	0,077	0,230	λ_{18} ist circa = 3.

In Anbetracht dieses schnellen Ansteigens werden die Δ_h für kochendes Wassers ganz beträchtliche sein. Die wirklichen Gewichte aber auch der bei 100° losgelösten Glasmengen sind noch sehr unbedeutend. Emmerling[1]) kochte z. B. reines Wasser in einem Glasballon von circa 700 ccm Inhalt — die massgebende Oberfläche ist nicht angegeben — und fand:

In der	1. Stunde	0,0039 g	Gewichtsabnahme	des	Gefässes
„ „	2. „	0,0027 g	„	„	„
„ „	3.—30. „	0,0025—0,0015 g	„	„	„

Es geben diese Zahlen, mit dem eben erwähnten Verhalten der Δ_h mit steigender Temperatur zusammengehalten, einen Begriff von der Empfindlichkeit der electrischen Messmethode. Vergleicht man die Δ_h in den beiden Gefässen I und II, welche das gleiche Volumen Wasser fassen, unter gleichen äusseren Verhältnissen, so zeigt das Gefäss II trotz seiner 3—4 fach kleineren inneren Oberfläche ganz constant ein höheres, fast doppelt so grosses Δ_h, ein Umstand, der offenbar mit der Verschiedenheit der Glassubstanz beider Gefässe zusammenhängt. Beachtet man nun, dass bei Wasser aus dem gleichen Destillirapparat einem bestimmten λ bei bestimmter Temperatur im Contact mit einer bestimmten Glasfläche immer wieder das gleiche Δ_h zukommt, so liegt der Gedanke nahne, diese für die Auflöslichkeit der angewendeten Glassubstanz charakteristischen Grössen Δ_h als Maass der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen

1) Emmerling, Chem. Jahresber. 1869. p. 820.

Glassorten, allerdings zunächst nur gegen Wasser, dann aber wahrscheinlich auch gegen sonstige verwandte chemische Einflüsse aufzustellen.

Dieser nach meiner Ansicht für wissenschaftliche und praktische Zwecke wichtigen Frage bin ich schon vor mehr als 2 Jahren näher getreten und habe sie so weit gefördert, dass keine wesentlichen Schwierigkeiten zur Beantwortung vorliegen, was den physikalischen Theil der Sache anbelangt. Allein offenbar handelt es sich bei der Verwerthung dieser Resultate um die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der betrachteten Glassorten. Die chemischen Analysen werden den zweiten, gleich wichtigen Theil der Untersuchung bilden. Dann wird es voraussichtlich gelingen, bei Prüfung einer grösseren Anzahl von Gläsern den Einfluss der einzelnen Constituenten der Glassorte oder gewisser Gruppen derselben auf die Widerstandsfähigkeit gegen derartige chemische Einflüsse aus der Gesammtwirkung herauszuschälen; es werden sich vielleicht Anhaltspunkte darüber ergeben, in welcher Zusammensetzung Glas am widerstandsfähigsten gegen Auflösung ist, ein Punkt, der namentlich für die Chemie von Wichtigkeit ist.

Ich habe mir zwölf der wichtigsten, zu industriellen und wissenschaftlichen Zwecken verwendete Glassorten gesammelt; allein bislang konnte ich in München keinen Chemiker finden, der sich mit mir vereinigt und den chemischen Theil der Untersuchung übernommen hätte. Ich habe obige Ideen hier eingefügt in der Erwartung, dass diese Zeilen vielleicht einen Leser finden, welcher sich dadurch animiren lässt, mit mir zu obigem Zwecke in Verbindung zu treten.

§ 5. Ueber das anfängliche Sinken der Leitungsfähigkeit reiner Wässer nach dem Einfüllen in die Gefässe. — Zu gleicher Zeit ist diese Erscheinung im gleichen Hefte von Wied. Ann. von F. Kohlrausch[1]) und mir[2]) erwähnt worden. Kohlrausch fand sie bei stark verdünnten Lösungen, namentlich von Säuren, und zwar bei Anwendung

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 220. 1885.
2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. **26.** p. 232. 1885.

platinirter Platinbleche. Bei der bekannten Eigenschaft des Platinmohrs liegt nahe, wie auch Kohlrausch thut, die Erscheinung durch Absorption eines Theiles der gelösten Electrolyte an den platinirten Oberflächen zu erklären.

Ich fand die fragliche Thatsache zuerst bei der Untersuchung der Mischungen von Aethylalkohol und Aethyläther auf ihre galvanische Leitungsfähigkeit. Während sie sich bei absolutem Alkohol nicht zeigte, trat sie mit wachsendem Aethergehalt immer stärker bis zu einem Maximum hervor, um dann gegen die ätherreichsten Gemenge wieder abzunehmen. Bei einem Aethergehalt von 34 Proc. war bei sehr nahe gleicher Anfangs- und Endtemperatur die Leitungsfähigkeit in 16 Stunden vom Anfangswerth 0,15 bis zum Minimalwerth 0,11 gesunken, also um mehr als $^1/_3$ des schliesslichen Werthes. Dabei bediente ich mich nicht platinirter, sondern völlig blanker Platinbleche als Electroden, bei welchen der Gedanke an eine Absorption nicht so nahe liegt; ich habe mir die Erscheinung durch Annahme eines nach völliger, mechanischer Mischung der Bestandtheile sich vollziehenden, molecularen Umlagerungsprocesses erklärt. Unterdessen ist mir die Erscheinung auch bei reinem Wasser nach dem Einfüllen sehr häufig vorgekommen und hauptsächlich die Absicht, zur Entscheidung der vorliegenden Frage einen Beitrag zu liefern, hat mich veranlasst, die oben beschriebenen Formen der Gefässe zu wählen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, die den Vorgang voraussichtlich bedingenden Factoren in beiden Fällen recht verschieden zu gestalten. Zu dem Zwecke wurden die im nämlichen Abstand (2 mm) einander gegenüberstehenden Electroden mit Oberflächen versehen, die sich wie 152 : 9 verhalten; ferner war im Gefäss I mit der grossen Oberfläche ein beträchtlicher Theil der gesammten Flüssigkeit zwischen den Electroden enthalten, etwa die Hälfte, während beim Gefäss II der zwischen den Blechen enthaltene Bruchtheil der gesammten Flüssigkeitsmasse ein ganz geringer war.

Ist die Erscheinung eine Absorptionserscheinung, so muss man erwarten, dass der Process im grossen Gefäss I bei weitem entschiedener zu Tage tritt, als in II. Allerdings

müsste, wenn nur die Flüssigkeit zwischen den Electroden vorhanden wäre, bei grossen und kleinen Blechen der Vorgang relativ derselbe sein, da ja der Electrodenabstand in beiden Gefässen ungefähr der gleiche ist. Allein im Gefäss II ist dieses Flüssigkeitsquantum gegen die ganze Wassermenge verschwindend klein, sodass bei der langen Dauer des Phänomens (bis zu einem Tage und darüber) die Diffusion jeden Concentrationsunterschied zwischen innen und aussen rasch ausgleichen müsste.

Ferner ist das Sinken der Leitungsfähigkeit das Resultat zweier in ihrer Wirkung entgegengesetzter Vorgänge, nämlich der hier zu besprechenden Ursache einerseits und des Steigens von λ infolge der Glasauflösung andererseits. Nun sind aber die Δ_h für das Gefäss I viel kleiner als für II; also die die Erscheinung verwischende Einwirkung für I geringer, weshalb auch aus diesem Grund das Sinken in I deutlicher eintreten sollte. Trotz dieser zwei günstigen Bedingungen für I ist aber zwischen Gefäss I und II kein grosser Unterschied wahrzunehmen. Allerdings ist in den meisten Fällen, wo ein Sinken von λ überhaupt auftritt, dasselbe in I stärker als in II, allein unbedeutend, manchmal tritt es überhaupt nicht auf, und sind gleich nach dem Einfüllen positive Δ_h zu verzeichnen. Manchmal war das Sinken sogar in II stärker, einmal ganz beträchtlich. Ich unterlasse wegen dieser Unregelmässigkeiten, Zahlen anzugeben, obwohl mich die Untersuchung dieser Verhältnisse lange beschäftigt hat.

Wenn ich auch die Frage auf Grund der Resultate nicht entscheiden kann, so scheinen mir doch die Thatsachen statt für Absorption an den Electroden eher für die Annahme zu sprechen, dass die Erscheinung durch Mischung der infolge der Adhäsion an den Wänden und Electroden von der vorhergehenden Füllung zurückbleibenden Flüssigkeitsreste mit dem neuen Wasser hervorgerufen ist. Da der fragliche Process bis zu 24 Stunden und darüber andauert, auch nach kräftigem Schütteln sich noch zeigt, kann es nicht der Vorgang der mechanischen Mischung sein, der die Erscheinung bedingt, sondern eine infolge der Mischung entstehende che-

mische Umsetzung zwischen den Beimischungen beider Flüssigkeiten. Dass das Gefäss I stärkere Depressionen für λ zeigt, erklärt sich aus dem Umstand, dass hier die adhärirende Menge beim Ausgiessen bedeutender ist, als in II.

§ 6. Der Temperaturcoëfficient der galvanischen Leitungsfähigkeit reinen Wassers. — Ueber die Temperaturcoëfficienten flüssiger Leiter sind ausgedehnte Versuche verschiedener Autoren vorhanden. Namentlich wurde in neuerer Zeit diese Grösse für stark verdünnte Lösungen von Kohlrausch, Vicentini und Arrhenius in den Kreis der Betrachtung gezogen, und es zeigten sich für dieselben überraschend einfache Gesetze. Zunächst ergab sich für die verschiedensten Salzlösungen, dass die Temperaturcoëfficienten mit wachsender Verdünnung einander verhältnissmässig sehr nahe kommen; weiter, dass sich der Werth für einen bestimmten Electrolyten innerhalb weiter Grenzen bei starken Verdünnungen nicht wesentlich ändert, und endlich, dass er von äusserster Verdünnung an bei allen Electrolyten zunächst abnimmt.

Will man diese Sätze bis zum Extrem, nämlich bis zum reinen Wasser hinab, verfolgen, so stösst man auf eigenthümliche Schwierigkeiten, welche mit der unter § 4 und 5 näher besprochenen Veränderlichkeit solcher Lösungen zusammenhängen. Am weitesten wurde der Verlauf meines Wissens von Vicentini verfolgt. Seine Abhandlung ist mir nicht zugänglich, aus Referaten entnehme ich, dass er etwa bis zu $\lambda = 50$ hinabging und obige Sätze bestätigt fand.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, den Verlauf der Temperaturcoëfficienten für irgend einen Electrolyten von möglichst reinem Wasser an zu verfolgen. Es liegt hier nahe, als diesen Electrolyten die von den Glaswänden des zur Untersuchung dienenden Gefässes sich lösenden Bestandtheile, die man ja nicht zu kennen braucht, zu benutzen. Denn aus den unter § 4 besprochenen gesetzmässigen und constanten Verhältnissen muss man schliessen, dass von der Wand eines bestimmten Gefässes nach langem Gebrauch ein bestimmtes Salz oder ein bestimmtes Gemisch von Salzen in

Lösung geht. Man hat den Vortheil, dass sich die Concentrationssteigerung dieses Electrolyten je nach der Wahl der Temperaturen der Bäder beliebig langsam vollzieht, und dass man bei einer ganzen Versuchsreihe das Gefäss gar nicht zu öffnen braucht, da die Concentrationsänderung von selbst geschieht. Auf diese Weise sind eine Reihe störender Einflüsse eliminirt.

Das benutzte Wasser wurde aus einer verzinnten Kupferblase gewonnen. Der Kühler war aus Zinn, und es war dafür gesorgt, dass auch der Dampf auf seinem ganzen Wege nur mit Zinn in Berührung kommen konnte. So gewann ich ohne besondere Vorkehrungen ein sehr reines Wasser, die beste Probe hatte die Leitungsfähigkeit $0{,}65 \times 10^{-10}$ bei 14°.

Zunächst beobachtete ich nur mit dem Gefässe I. Allein es zeigten sich so eigenthümliche und unerwartete Resultate, dass ich auf den Gedanken kam, sie könnten durch Störungen entstanden sein, sei es nun, dass die eigenthümliche Construction des Gefässes, welches mit seinen grossen, einander auf geringe Entfernung gegenüberstehenden Electroden und mit dem dazwischen liegenden Halbleiter einem Condensator ähnlich ist, — sei es, dass die Natur des schlechtleitenden Wassers selbst die Ursache bildet. Dies war der Hauptgrund für die Construction des Gefässes II, welches infolge seiner ganz anderen Anordnung die obenerwähnten Störungen wenigstens in wesentlich verschiedenem Betrage erscheinen lassen musste. Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchung sehr häufig mich davon überzeugt, dass die Angaben der beiden Gefässe in Bezug auf den Temperaturcoëfficienten dieselben sind.

Bevor ich zur Angabe einiger Resultate übergehe, muss ich betreffs der Beobachtungsweise und der Berechnung der Ergebnisse einige Bemerkungen machen. Während des Ueberganges von einer Temperatur zur anderen vergeht nothwendig soviel Zeit, dass sich die Lösung unterdessen sehr merklich geändert hat. Es handelt sich darum, den Einfluss der Glasauflösung durch Anbringung einer Correction möglichst zu eliminiren. Dies wurde in folgender Weise bewerkstelligt: Zuerst wurden bei constanter Temperatur zwei eine gemessene

Zeit auseinander liegende Widerstandsbestimmungen gemacht und daraus das entsprechende Δ_h (cf. § 4) berechnet; nach Herstellung der anderen Temperatur geschah das Gleiche. Das arithmetische Mittel aus diesen beiden Δ_h wurde als das während der Temperaturänderung gültige Δ_h in Rechnung gesetzt, um die Leitungsfähigkeit nach dem Sprung in der Temperatur auf die vorher vorhandene zu reduciren. Wir bezeichnen die der tiefen und hohen Temperatur t und T entsprechenden Leitungsfähigkeiten mit λ_t und λ_T, die denselben Temperaturen zugehörigen Δ_h mit $\Delta_h^{(t)}$ und $\Delta_h^{(T)}$, ist ferner die zwischen beiden Ablesungen verflossene Zeit in Stunden $= H$, dann ergibt sich die Zunahme des Leitungsvermögens pro Grad Δ_t aus der Formel:

$$\Delta_t = \frac{\left[\lambda_T - \frac{\Delta_h^{(t)} + \Delta_h^{(T)}}{2} H\right] - \lambda_t}{T - t}.$$

Aus dieser Grösse lässt sich der Temperaturcoëfficient berechnen, unter dem ich zum Zwecke directer Vergleichbarkeit der Zahlen wie frühere Autoren nach Vorgang von Kohlrausch den Ausdruck $\alpha = \Delta_t / \lambda_{18}$ verstehe.

Das noch erforderliche λ_{18} lässt sich sowohl durch Ausgang von λ_t, als auch durch λ_T berechnen. Offenbar erhält man aber dann zwei verschiedene λ_{18}, weil sie ja verschiedenen um H Stunden auseinander liegenden Zeitpunkten entsprechen. Da beide Annahmen gleichberechtigt sind, so liegt hier eine gewisse Unbestimmtheit des Temperaturcoëfficienten vor, und habe ich deshalb immer zwei aufeinander folgende Bestimmungen von α, die eine bei sinkender Temperatur, die andere bei steigender, vorgenommen, beide in gleicher Weise berechnet und das Mittel aus beiden als das dieser Periode entsprechende α angesehen. Zu einem α war immer ein ganzer Tag erforderlich. Die Art der Beobachtung und Berechnung lehrt am besten ein beliebig aus meinem Beobachtungsjournal herausgegriffenes Beispiel, das in der folgenden Tab. III enthalten ist.

Tabelle III.

Zeit	Temperatur [1]	Vergleichswiderst. in der Brücke	Ablesung a. d. Dynamometerscala bei Stellung I des Commutators in der Brücke.	Ablesung a. d. Dynamometerscala bei Stellung II des Commutators in der Brücke.	Wahrer Widerstand interpolirt [2]	λ	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	$\alpha = \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$
3h 57'	20,06	440	+31	+41	439,5	2,898	0,017			
		439	+42	+30						
7h 55'	20,12	400	+28	+ 8	400,7	3,178				
		402	+ 0	+38				0,0734	3,048	0,0241
10 18	10,00	517	+20	+ 3	517,9	2,459	0,002			
		519	+ 1	+21						
3 3	10,38	511	− 8	+13	509,9	2,498				
		509	+11	− 5				0,0753	3,117	0,0242
4 45	20,08	393	+ 8	+33	392,2	3,247				
		391	+36	+ 2			0,019			
8h 7'	20,12	359	+ 9	+ 0	359,3	3,545				
		360	− 7	+13						

Zur Widerstandsmessung diente eine Siemens'sche Brücke, die beiden Verhältnisswiderstände waren 1000 und 1000, der gesuchte Widerstand wurde durch Interpolirung aus den Scalenablesungen zweier ihn einschliessender Vergleichswiderstände gefunden. Um von den Folgen der Nullpunktsänderungen des Dynamometers während der Messung möglichst frei zu sein, wurde in den Brückenzweig ein Commutator eingeschaltet. Aus den beiden Werthen λ_{18}, sowie α, wurde das arithmetische Mittel genommen, sodass also in unserem Beispiel das der Leitungsfähigkeit:

$$\lambda_{18} = 3{,}082$$

entsprechende: $\alpha = 0{,}02415$ sich ergibt.

Hätte man die aus den Δ_h sich ergebende Correction weggelassen, so hätten sich für den Temperaturcoëfficienten die Werthe ergeben:

---

1) Diese direct am Thermometer abgelesenen Temperaturen sind, wie eine Prüfung des Thermometers ergab, mit der Correction −0,35 zu versehen.

2) Hier ist noch der Widerstand der Zuleitungsdrähte = 0,2 in Abzug zu bringen.

$\alpha = 0{,}0233$ im ersten und
$\alpha = 0{,}0245$ im zweiten Fall; also
$\alpha = 0{,}02385$ im Mittel.

Man sieht, dass dieser Werth vom obigen corrigirten nicht unbedeutend abweicht, was darin seinen Grund hat, dass die Verhältnisse bei sinkender und steigender Temperatur nicht völlig symmetrisch sind. Hält man die uncorrigirten α, die sich um 12 unterschieden, zusammen mit den corrigirten, die nur noch um 1 differiren, so findet man, dass die beiden Differenzen denselben Sinn haben, d. h. die Correctionen noch nicht ausreichend sind. Es hat sich dies fast durchweg, wie auch die späteren Versuchsreihen zeigen, als Regel erwiesen, dass nämlich das α bei sinkender Temperatur kleiner ist, als bei steigender. Das hat einfach in der Art der Correction, die wohl sehr annähernd, aber nicht völlig richtig ist, seine Ursache. Zunächst scheint die der Correction zu Grunde liegende Annahme überhaupt unberechtigt. In der Zeit der Temperaturänderung wird das Mittel aus dem vorhergehenden und darauffolgenden Δ_h als herrschend angenommen. Diese Zeit beträgt aber meist weit über eine Stunde, um völlig constanter Temperatur ganz sicher zu sein. Nehmen wir etwa eine Bestimmung bei sinkender Temperatur. Nach wenigen Minuten hat sich, wenigstens im grossen und ganzen, die tiefere Temperatur hergestellt, sodass während der ganzen übrigen Zeit das der tieferen Temperatur entsprechende Δ_h massgebend sein sollte. Es zeigt sich aber, dass noch längere Zeit nach der Abkühlung Nachwirkungen des vorhergehenden hohen Δ_h fühlbar sind, sei es, dass die bei der hohen Temperatur stark angegriffenen Glaswände auch nach der Abkühlung noch einige Zeit mehr abgeben, oder dass die völlige Diffusion der vorher in höherem Maasse losgelösten Glassubstanz noch längere Zeit in Anspruch nimmt. In Ermangelung von etwas Besserem wird also das Mittel beider Δ_h wohl der Wahrheit am nächsten kommen. Bei steigender Temperatur gelten analoge Verhältnisse.

Betreffs der Herstellung der gewünschten Temperaturen bemerke ich, dass die höhere Temperatur mit einem Ther-

mostaten, die während beliebig langer Zeit nur um einige Hundertel schwankte, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, erzielt wurde. Die tiefe Temperatur war die jeweilige Zimmertemperatur. Die kleinen Temperaturschwankungen bei der Beobachtung der Δ_h wurden natürlich durch eine entsprechende Correction eliminirt.

§ 7. Resultate über die Temperaturcoëfficienten. — Von den zahlreichen Versuchsreihen habe ich drei recht vollständige und charakteristische in den folgenden Tabellen IV, V und VI zusammengestellt. In den drei in Figur 8 und 9 mit IV, V und VI bezeichneten Curven bedeuten die Abscissen die λ_{18}, und zwar immer das arithmetische Mittel zweier zum gleichen Tag gehörigen, die Ordinaten die entsprechenden Temperaturcoëfficienten α. Jedem Curvenpunkt entspricht also immer eine eintägige Beobachtungsreihe. Die Tabellen und Curven IV und V beziehen sich auf zwei bei derselben Destillation unmittelbar nacheinander dem Destillirapparat entnommenen Proben, die eine im Gefäss I, die andere im Gefäss II aufgefangen. Ein Blick auf die Curven zeigt das eigenthümliche Resultat, dass trotz der anfänglichen grossen Gleichheit beider Wasserproben doch gleich von Anfang an die Temperaturcoëfficienten α in beiden Gefässen wesentlich verschieden sind und auch verschieden bleiben. Es liegt die Annahme nahe, diese Differenz fehlerhaften Angaben beider Gefässe, oder nur eines derselben, welche von der Construction derselben herrühren, zuzuschreiben. Ich habe mich aber, wie ich weiter unten noch ausführen will, öfter überzeugt, dass bei gleicher Lösung die Angaben beider Gefässe dieselben sind. Die Erklärung obiger Erscheinung liegt darin, dass infolge der Auflösung von Glassubstanz gleich von Anfang an das Wasser in beiden Gefässen verschieden ist, um so mehr nach der langen Zeit, welche zur Ermittelung des ersten α nöthig ist.

Tabelle IV. Gefäss Nr. I.

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
1.	0,914	8h 2'	9,95				
	0,916	9 25	10,00	0,001			
	1,214	10 27	20,08		0,0294	1,164	0,0253
	1,227	2 46	20,04	0,003			
	0,941	3 46	10,58		0,0305	1,175	0,0260
	0,944	5 23	10,62	0,001			
	1,240	6 26	20,03		0,0309	1,188	0,0260
				0,008			
2.	1,363	9h 5'	20,04		0,0331	1,307	0,0253
	1,062	10 9	10,77	0,002			
	1,076	2 36	10,96		0,0341	1,338	0,0255
	1,396	3 53	20,06	0,013			
3.	1,714	2h 52'	20,06		0,0400	1,646	0,0243
	1,362	3 55	11,06	0,002			
	1,369	4 33	11,20		0,0408	1,669	0,0245
	1,736	5 17	20,02	0,016			
4.	1,989	9h 8'	20,04		0,0459	1,911	0,0241
	1,600	10 11	11,36	0,002			
	1,625	4 13	11,60		0,0486	1,964	0,0247
	2,045	5 34	20,00	0,016			
5.	2,291	9h 10'	20,17		0,0529	2,195	0,0241
	1,883	10 20	12,20	0,003			
	1,910	3 25	12,44		0,0569	2,263	0,0251
	2,357	4 53	20,00	0,019			
6.	2,648	8h 7'	20,02		0,0619	2,545	0,0243
	2,210	9 37	12,66	0,004			
	2,206	3 41	12,22		0,0639	2,612	0,0244
	2,719	4 57	20,02	0,018			
7.	3,036	10h 21'	20,08		0,0690	2,916	0,0237
	2,509	11 31	12,22	0,005			
	2,535	4 18	12,23		0,0729	2,995	0,0243
	3,119	5 23	20,06	0,016			
8.	3,362	8h 12'	20,10		0,0770	3,227	0,0239
	2,742	9 50	11,84	0,003			
	2,707	3 13	11,18		0,0811	3,313	0,0245
	3,450	5 25	20,04	0,018			
9.	3,710	8h 0'	20,05		0,0877	3,560	0,0246
	3,021	10 10	11,92	0,003			
	3,061	2 34	12,25		0,0914	3,647	0,0251
	3,800	4 58	20,02	0,021			
10.	4,120	8h 6'	20,04		0,1010	3,948	0,0256
	3,421	10 3	12,84	0,007			
	3,453	3 46	12,76		0,1058	4,072	0,0260
	4,252	5 24	20,04	0,029			
11.	4,673	7h 59'	20,04		0,1164	4,476	0,0260
	3,827	10 20	12,40	0,007			
	3,774	2 7	11,74		0,1234	4,633	0,0266
	4,838	4 17	20,02	0,031			

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
12.	5,335	8h 5′	20,08	0,031			
	4,381	10 11	12,74		0,1352	5,101	0,0265
	4,484	3 15	13,40	0,004			
	5,452	4 24	20,02		0,1424	5,215	0,0273
				0,037			
13.	6,028	7h 55′	20,02		0,1500	5,777	0,0260
	5,026	10 4	13,02	0,006			
	4,904	2 50	12,00		0,1557	5,933	0,0262
	6,198	4 30	20,06	0,039			
14.	6,874	9h 28′	20,12		0,1710	6,571	0,0260
	5,466	11 2	11,68	0,005			
	5,484	2 51	11,68		0,1754	6,682	0,0262
	6,979	4 10	20,04	0,039			
15.	7,595	8h —	20,08		0,1884	7,268	0,0259
	5,924	9 40	11,02	0,004			
	5,977	2 32	11,20		0,1936	7,393	0,0262
	7,722	3 59	20,06	0,038			
16.	8,324	8h 6′	20,04		0,2082	7,970	0,0261
	6,580	10 6	11,46	0,004			
	6,625	2 41	11,60		0,2118	8,087	0,0262
	8,454	4 13	20,08				
18.	9,023	6h 2	20,04				
19.	9,673	8h 3′	20,04	0,046			
	7,860	10 7	12,28		0,2407	9,265	0,0260
	7,992	3 29	12,72	0,005			
	9,861	5 10	20,08		0,2482	9,432	0,0263
				0,044			
20.	10,498	7h 57′	20,02		0,2604	10,064	0,0259
	8,567	9 32	12,46	0,004			
	8,521	4 12	12,19		0,2658	10,196	0,0260
	10,741	5 48	20,40	0,044			
21.	11,423	9h 3′	20,42		0,2814	10,841	0,0259
	9,233	10 45	12,45	0,004			
	9,247	3 30	12,43		0,2851	10,965	0,0260
	11,378	4 52	19,80	0,042			
22.	12,104	9h 57′	19,84				
23.	12,944	7h 45′	19,84	0,039			
	10,079	9 12	10,76		0,3185	12,467	0,0256
	10,079	11 35	10,70	0,007			

Nunmehr der Inhalt des Gefässes in ein neues Gefäss Nr. III mit platinirten Electroden übergegossen.

	9,156	2h 50′	11,06	0,005			
	9,047	5 7	10,68		0,3088	11,53	0,0268
	12,003	6 18	19,88	0,187			
24.	14,626	8h 6′	19,99		0,3707	14,02	0,0264
	11,503	10 10	10,92	0,041			
	11,833	3 40	11,20		0,3914	14,80	0,0264
	15,422	5 30	19,94	0,142			

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
25.	17,517	8h 5'	19,98	0,142			
	13,56	10 4	10,60	0,03	0,441	16,80	0,0262
	13,98	3 22	11,16		0,449	17,29	0,0260
	18,02	4 56	19,98	0,07			
26.	19,07	7h 57'	20,00		0,481	18,28	0,0263
	14,95	10 7	11,20	0,02			
	15,07	3 33	11,18		0,498	18,74	0,0265
	19,54	5 20	19,94	0,10			
27.	21,09	8h 10'	19,96		0,546	20,22	0,270
	16,44	9 55	11,24	0,03			
	16,70	3 2	11,40		0,546	20,57	0,0265
	21,44	4 26	19,94	0,09			
28.	22,97	9h 9'	19,99				

Tabelle V. Gefäss Nr. II.

1.	1,174	5h 38'	20,02	0,006			
2.	1,273	9h 5'	20,24		0,0290	1,218	0,0238
	1,047	10 24	12,20	0,004			
	1,071	3 21	12,44		0,0321	1,279	0,0251
	1,332	4 50	20,00	0,019			
3.	1,617	8h 10'	20,06		0,0366	1,555	0,0235
	1,366	9 40	12,66	0,006			
	1,385	3 33	12,22		0,0389	1,645	0,0237
	1,711	5 —	20,06	0,022			
4.	2,100	10h 18'	20,16		0,0437	2,021	0,0216
	1,771	11 34	12,22	0,005			
	1,792	4 15	12,23		0,0503	2,117	0,0238
	2,202	5 26	20,04	0,022			
5.	2,537	8h 8'	20,16		0,0555	2,437	0,0228
	2,100	9 54	11,84	0,005			
	2,090	3 9	11,18		0,0596	2,549	0,0234
	2,649	5 28	20,02	0,023			
6.	2,977	7h 57'	20,02		0,0668	2,865	0,0233
	2,468	10 14	11,92	0,004			
	2,509	2 30	12,25		0,0714	2,977	0,0240
	3,096	5 1	20,02	0,022			
7.	3,422	8h 2'	20,02		0,0763	3,295	0,0232
	2,903	10 6	12,84	0,006			
	2,930	3 42	12,76		0,0813	3,411	0,0238
	3,549	5 29	20,04	0,024			
8.	3,891	8h 2'	20,02		0,0880	3,744	0,0235
	3,256	10 23	12,40	0,008			
	3,229	2 4	11,74		0,0888	3,850	0,0231
	4,006	4 20	20,10	0,025			

(Fortsetzung von Tabelle V.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
9.	4,410	8h 1′	20,10	0,025			
	3,719	10 15	12,74		0,0988	4,237	0,0233
	3,815	3 13	13,40	0,006			
	4,528	4 23	20,00		0,1053	4,355	0,0242
10.	4,905	7h 52′	20,06	0,024			
	4,164	10 8	13,02		0,1108	4,716	0,0235
	4,090	2 47	12,00	0,009			
	5,031	4 33	20,02		0,1134	4,842	0,0234
11.	5,453	9h 24′	20,08	0,025			
	4,469	11 6	11,68		0,1202	5,245	0,0229
	4,492	2 48	11,68	0,006			
	5,561	4 15	20,08		0,1245	5,346	0,0233
12.	5,961	7h 57′	20,08	0,025			
	4,791	9 48	11,00		0,1319	5,733	0,0230
	4,837	2 28	11,20	0,004			
	6,056	3 54	20,08		0,1348	5,823	0,0231
13.	6,480	8h 2′	20,04	0,027			
14.	6,982	5h 58′	20,02	0,028			
15.	7,371	8h 6′	20,02				
	6,148	10 11	12,20		0,1642	7,097	0,0231
	6,245	3 25	12,70	0,006			
	7,495	5 14	20,02		0,1668	7,216	0,0231
16.	7,874	7h 54′	20,03	0,026			
	6,582	9 35	12,44		0,1734	7,583	0,0229
	6,589	4 8	12,19	0,003			
	8,093	5 53	20,46		0,1786	7,718	0,0231
17.	8,495	9h —	20,42	0,027			
	7,041	10 50′	12,44		0,1858	8,110	0,0229
	7,058	3 27	12,43	0,004			
	8,455	4 56	19,79		0,1868	8,186	0,0228
18.	8,895	9h 52′	19,80	0,026			
19.	9,449	7h 49′	19,84	0,025			
	7,581	10 23	10,72		0,2088	9,136	0,0228
	7,594	5 10	10,66	0,004			
	9,555	6 21	19,88		0,2109	9,232	0,0228
20.	9,897	8h 1′	19,96	0,024			
	7,985	10 14	10,92		0,215	9,553	0,0225
	8,057	3 37	11,20	0,002			
	10,014	5 37	19,94		0,221	9,660	0,0229
21.	10,378	8h 2′	20,00	0,024			
	8,303	10 8	10,60		0,224	10,01	0,0224
	8,436	3 14	11,16	0,001			
	10,487	5 —	19,92		0,232	10,12	0,0229
22.	10,876	7h 53′	19,99	0,025			
	8,826	10 12	11,22		0,237	10,49	0,0226
	8,835	3 29	11,18	0,003			
	10,984	5 24	19,96		0,242	10,60	0,0228
				0,025			

(Fortsetzung von Tabelle V.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
23.	11,358	8^h 6′	19,96	0,025			
	9,193	9 58	11,22		0,251	10,96	0,0229
	9,284	2 59	11,40	0,009			
	11,452	4 23	19,94		0,250	11,05	0,0226
				0,023			
24.	11,893	9^h 13′	19,98				

Uebergefüllt ins Gefäss Nr. III (platinirte Electroden).

	13,15	10^h 58′	19,96	0,10			
25.	15,33	8^h 5′	19,98		0,360	14,74	0,0244
	12,26	10 3	11,12	0,02			
	12,12	2 57	10,42		0,367	15,14	0,0242
	15,73	4 27	20,00	0,09			
26.	17,16	8^h 3′	19,96		0,408	16,51	0,0247
	13,53	10 8	10,74	0,03			
	13,81	2 19	11,16		0,416	16,98	0,0245
	17,63	5 18	19,92	0,09			
27.	18,92	7^h 53′	19,98				

Tabelle VI. Gefäss Nr. I.

1.	2,000	6^h 17′	20,04	0,011			
2.	2,169	9^h 40′	20,06		0,0534	2,078	0,0257
	1,708	11 20	11,20	0,003			
	1,714	3 32	11,10		0,0535	2,112	0,0253
	2,203	4 39	20,04	0,016			
4.	2,848	9^h 17′	20,08		0,0664	2,728	0,0243
	2,180	11 27	9,80	0,002			
	2,184	2 39	9,76		0,0681	2,782	0,0245
	2,898	3 57	20,06	0,017			
5.	3,178	7^h 55′	20,12		0,0734	3,048	0,0241
	2,459	10 18	10,00	0,002			
	2,497	3 3	10,38		0,0755	3,117	0,0242
	3,248	4 45	20,08	0,019			
6.	3,545	8^h 7′	20,12		0,0826	3,399	0,0243
	2,845	10 8	11,38	0,003			
	2,877	2 2	11,62		0,0843	3,465	0,0243
	3,611	4 7	20,08	0,017			
7.	3,898	8^h 6′	20,18		0,0898	3,734	0,0240
	3,207	10 6	12,24	0,004			
	3,289	4 57	12,88		0,0941	3,817	0,0245
	4,048	6 6	20,80	0,020			
8.	4,334	8^h 7′	20,81		0,0987	4,092	0,0241
	3,613	9 37	13,32	0,003			
	3,618	3 51	13,18		0,1034	4,178	0,0247
	4,429	5 45	20,78	0,022			

(Fortsetzung von Tabelle VI.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	α
9.	4,764	8h 50′	20,80	0,022			
	3,966	10 56	13,14		0,1080	4,499	0,0240
	3,977	3 5	13,06	0,005			
	5,020	4 18	22,24		0,1117	4,584	0,0244
10.	5,443	7h 57′	22,22	0,025			
	4,284	9 33	12,24		0,1183	4,985	0,0237
	4,376	5 10	12,80	0,003			
	5,557	6 47	22,20		0,1229	5,083	0,0242
11.	5,988	10h 22′	22,20	0,028			
12.	6,542	7h 44′	22,22	0,026			
	5,338	10 19	13,58		0,1439	5,985	0,0240
	5,344	2 39	13,54	0,003			
	6,628	3 39	22,26		0,1455	6,061	0,0240
13.	7,144	11h 52′	22,22	0,026			
14.	7,722	7h 48′	22,22	0,029			
	6,290	10 18	13,80		0,1748	7,045	0,0248
	6,293	2 25	13,76	0,002			
	7,855	3 56	22,14		0,1823	7,165	0,0254
15.	8,564	7h 52′	22,12	0,044			
	6,805	9 49	13,08		0,1997	7,810	0,0256
	6,848	12 4	13,30	0,001			
	8,739	2 24	22,24		0,2050	7,942	0,0258
16.	9,659	9h 36′	22,26	0,048			
17.	10,717	7h 54′	22,22	0,048			
	8,460	9 41	13,04		0,251	9,746	0,0258
	8,335	3 0	12,42	0,007			
	10,824	4 44	21,78		0,261	9,929	0,0263
18.	11,765	11h 19′	21,80	0,051			
19.	12,846	8h 4′	21,74	0,053			
	10,448	10 4	13,70		0,306	11,802	0,0260
	10,463	12 0	13,70	0,008			
	13,048	2 30	21,70		0,314	11,996	0,0262
20.	13,900	8h 3′	21,66	0,049			
	11,638	10 18	14,74		0,336	12,791	0,0263
	11,711	1 57	14,85	0,010			
	14,392	4 10	22,40		0,344	12,999	0,0264
21.	15,282	7h 40′	22,40	0,058			
		Uebergefüllt ins Gefäss II.					
	15,88	8h 13′	22,40	0,048			
	15,48	10 17	22,43		0,361	14,02	0,0258
	12,60	12 7	14,28	0,014			
	12,46	3 35	13,76		0,372	14,20	0,0262
	15,71	5 7	22,40	0,042			
22.	16,36	7h 41′	22,46				

Beschränken wir uns weiter zunächst auf die dem Gefäss I zugehörige Curve IV. Man sieht, dass mit wachsendem λ der Temperaturcoëfficient zunächst schnell abfällt, nach einigem Schwanken sein Minimum 0,0240 erreicht; dann sehr rasch zum Maximum 0,0269 aufsteigt und von da an sich ganz constant in der Höhe 0,0260 erhält. In der Periode seiner Veränderlichkeit, welche von $\lambda = 1$ bis $\lambda = 6$ dauert, ändert sich der Werth von α um 12 Proc. Von $\lambda = 6$ an ist er völlig constant bis ans Ende der Untersuchung bei $\lambda = 11$.

Geht man vom Ende der Curve herein, abgesehen vom punktirten Theil, von dem später die Rede ist, so zeigt ihr zur Abscissenaxe nahe paralleler Verlauf eine Bestätigung des Satzes, der schon oben citirt wurde, dass bei ganz verdünnten Lösungen innerhalb weiter Grenzen der Temperaturcoëfficent mit variabler Concentration sich nicht mehr wesentlich ändert. Er gilt in unserem Falle bis herab zu $\lambda = 6$, also bis zu Verdünnungen, deren Betrag mit chemischen Methoden wohl nicht mehr zu bestimmen sein wird. Als gelöster Electrolyt sind hier die von der Glaswand losgelösten Theile der Glassubstanz zu betrachten. Unter $\lambda = 6$ kommt die Periode des starken Schwankens von α. Offenbar hat man es hier mit einem Kampf der im Wasser enthaltenen, vom Destillirapparat stammenden Verunreinigungen mit den neu hinzutretenden Glastheilchen um den Einfluss auf den Werth von α zu thun, welcher in diesem Bereich eine in Anbetracht der minimalen Veränderung des Wassers erstaunliche Veränderlichkeit besitzt, die an die Empfindlichkeit von λ selbst bei dieser Reinheit erinnert.

Wegen dieser eigenthümlichen Resultate wurde die parallel laufende Reihe der Curve und Tabelle V mit dem total verschiedenen Gefäss II aufgestellt. Auch hier passt nahezu die Beschreibung bei Curve IV. Von rechts herein bis unter $\lambda = 6$ haben wir nahe geradlinigen, wenn auch etwas mehr gegen die Axen geneigten Verlauf, dann das wellenförmige Schwanken und zum Schluss das starke Ansteigen. Die grosse Verschiedenheit der constanten Schluss-

werthe beider Gefässe: 0,0260 und 0,0230, ist leicht erklärlich, da die Glassorten beider Gefässe, die verschiedener Provenienz sind, ganz auseinandergehende chemische Zusammensetzung haben können. Auch die Abweichungen beider Curven in dem wellenförmigen Theile bietet von diesem Gesichtspunkte aus nichts Auffälliges.

Fig. 9, Curve und Tabelle VI bezieht sich auf eine in Gefäss I untersuchte Wasserprobe, die nicht direct dem Destillirapparat entnommen wurde, sondern einige Zeit in einem grossen Glasgefäss aufbewahrt war, daher die höhere Anfangsleitungsfähigkeit. Auch diese Curve besitzt die erwähnten Eigenthümlichkeiten, nur sind die Uebergänge nicht so schroff, die Wellen mehr in die Länge gezogen. Hier ist eben ein Theil der Umwandlung schon vorher im grossen Aufbewahrungsgefäss vollzogen worden, und nur der Rest macht sich in den wesentlich kleineren Amplituden bemerkbar. Das Constantwerden beginnt hier erst viel später, etwa bei $\lambda = 9$.

Die gefundenen Resultate lassen sich also kurz dahin zusammenfassen:

1. Der Satz, dass bei grosser Verdünnung der Temperaturcoëfficient innerhalb weiter Grenzen sich nicht wesentlich ändert, gilt hinab bis zu den äussersten Verdünnungen, aber nur so lange, als der gelöste Electrolyt an Masse die sonstigen Bestandtheile (etwa Verunreinigungen organischer Natur) der Lösung überwiegt. Fällt die Masse der letzteren gegen erstere in die Wagschale, so wird der Coëfficient unbestimmt, er ist grossen, von den zufälligen Beimischungen abhängigen Schwankungen unterworfen.

2. Der Temperaturcoëfficient meines reinen Wassers fällt bei allen Bestimmungen vom Eingiessen in die Gefässe an zunächst schnell ab, um dann erst nach grossen Schwankungen zu constanten Werthen zu gelangen.

3. Die Unterschiede der Temperaturcoëfficien-

ten in der Periode des Schwankens betragen bis zu 12 Proc.

Zu wiederholten Malen habe ich mich davon überzeugt, dass die Angaben der Gefässe I und II bei gleicher Lösung die gleichen, dass also die in Curve IV und V dargestellten Unterschiede nicht auf fehlerhafte Angaben des einen oder anderen Gefässes zurückzuführen sind. Einer dieser Belege findet sich in Fig. 9. Der letzte Punkt der Curve, durch ein Kreuz markirt, wurde erhalten, indem man am Schluss der Reihe das Wasser aus Gefäss I ins Gefäss II umgoss. Von einer unbedeutenden Depression, welche dem herabdrückenden Einfluss der Glassubstanz von Nr. II zuzuschreiben ist, hält sich die Curve auf constanter Höhe.

In Fig. 8 sind die Ablesungen bei Gefäss I mit Punkten, bei II mit Kreuzen und bei einem Gefässe (Nr. III) gewöhnlicher Construction, mit platinirten Platinelectroden und einer Capacität $10^{-8} \times 1057$ mit Ringen bezeichnet. Nach Fortsetzung beider Reihen bis $\lambda = 11$ wurden die Lösungen in dieses Gefäss III eingegossen. Die sich hierdurch ergebenden Fortsetzungen der Curven sind punktirt. Nunmehr suchen die hier namentlich aus dem Platinmohr austretenden Verunreinigungen dem α den ihnen eigenthümlichen Werth beizulegen. In Curve IV ist der Temperaturcoëfficient zunächst noch nahe derselbe, um dann allmählich in die Höhe zu gehen. Die Tendenz des Gefässes III, den Temperaturcoëfficienten stark zu steigern, sieht man namentlich deutlich am punktirten Theil der Curve V, welcher steil in die Höhe führt.

Man erkennt, dass jedem Gefäss nach längerem Gebrauch und bei gleichen Temperaturgrenzen ein constanter, nach einiger Zeit erreichter, für dasselbe charakteristischer Temperaturcoëfficient zukommt. Die vom Wasser gelösten Glastheile werden wohl in erster Linie die leichtlöslichen Silicate von Kalium und Natrium sein. Der grosse Unterschied des α in beiden Gefässen I und II (0,0260 und 0,0230) ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass beim ersten Glas die Natrium-, beim zweiten die Kaliumverbindungen vor-

herrschen, da aus einer Tabelle von Kohlrausch[1]) hervorgeht, dass die Temperaturcoëfficienten der Natriumsalze immer beträchtlich höher stehen, als die der entsprechenden Kaliumverbindungen.

Dass gegen reines Wasser zu die sämmtlichen Curven so steil in die Höhe gehen, könnte auf den Gedanken bringen, dass auch das völlig reine Wasser einen ausgesprochenen Temperaturcoëfficienten vom gleichen Vorzeichen, wie die gewöhnlichen Electrolyte, besitzt. Allein die grosse Veränderlichkeit der Werthe α lässt ebenso leicht die Möglichkeit zu, dass die Curve nochmals umkehrt und sogar schliesslich gleich Null wird.

Jedenfalls ist aus den obigen Untersuchungen ersichtlich, dass die Verhältnisse der Electricitätsleitung, welche bei grossen Verdünnungen sich so übersichtlich gestalten, im Grenzfalle, d. h. beim Uebergang zum reinen Wasser, wieder erhebliche Complicationen erfahren.

München, im Mai 1887.

VII. *Ueber das electrische Verhalten des Steinsalzes; von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 10–14.)

1. Steinsalz ist bekanntlich optisch isotrop, während es sich für die mechanische Elasticität nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält. Sein Elasticitätsmodul ist nach den Bestimmungen von Voigt[2]) parallel zu den Normalen der Würfelfläche, der Rhombendodekaëderfläche und der Octaëderfläche resp. 4170; 3400; 3180 (kggew/qcm). Es schien mir von Interesse, sein electrisches Verhalten kennen zu lernen, umsomehr als Steinsalz für Licht (resp. strahlende Wärme) von sehr grosser Wellenlänge ausserordentlich durchlässig ist. Nach den Anschauungen von Maxwell würde man daher eine sehr hohe Isolationsfähigkeit von ihm er-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 25. p. 223. 1885.
2) Voigt, Dissertation. Leipzig 1874.

warten dürfen; andererseits gestattet seine Diathermansie, den Brechungsexponenten für Strahlen von grosser Wellenlänge direct zu bestimmen. — Es zeigte sich, dass Steinsalz, wenn es auch nicht vollkommen isolirt, doch so schlecht leitet[1]), dass Bestimmungen seiner Dielectricitätsconstante sehr wohl durchzuführen sind, wenn man es in gut getrockneten Räumen untersucht.

2. Ehe ich weiter gehe, möchte ich einfache Apparate erwähnen, welche mir für die Untersuchung von wesentlichem Vortheil waren. Es sind dies kleine Electrometer, welche die Potentiale direct in Volts abzulesen gestatten. Sie bieten, abgesehen von der Bequemlichkeit, nichts wesentlich Neues. — Für Potentiale bis zu etwa 800 Volts benutze ich Goldblattelectroskope mit einem einzigen Goldblattstreifen; derselbe wird von einem feststehenden, mit ihm auf gleiches Potential geladenen Metallstreifen abgestossen und spielt über einem Kreisbogen, welcher die Theilung in Volts trägt. Das Ganze ist bis auf geringfügige Partien in ein Metallgehäuse eingeschlossen. Auf diese Weise wird die Ablenkung ausschliesslich von geraden Potenzen der Potentialdifferenz zwischen Gehäuse und Goldblatt bestimmt, und man ist von der Vertheilung der Potentiale zwischen beiden vollständig unabhängig. Mehr oder weniger vollkommene Isolation des Gehäuses ist ganz gleichgültig, wenn nur beide mit den Punkten, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll, verbunden sind. Bei isolirtem Gehäuse können daher die „absoluten" Potentiale beliebig hoch liegen. Ebenso kann das Goldblatt dann „zur Erde abgeleitet" sein, ohne dass der Ausschlag für die gleiche Potentialdifferenz sich ändert. Auf diese Eigenschaften lässt sich eine einfache Aichungsmethode gründen. — Die Capacität solcher Electrometer ist etwa 17 cm; die Ausschläge sind so, dass bei Beobachtung mit einem schwach vergrössernden Mikroskop einem Scalentheil des Ocularmikrometers nahezu ein Volt entspricht, sodass noch 0,1 Volt gemessen werden kann. Die Theilung ist ziemlich

1) Vgl. auch J. Curie, Beibl. 11. p. 260. 1887. Compt. rend. **103.** p. 928. 1886.

gleichmässig. — Da diese Electrometer wegen des leicht zerreissenden Goldblattes nur mit grosser Vorsicht zu handhaben sind, so benutze ich noch andere, von welchen Fig. 10 den wesentlichen Theil zeigt. Der Geschicklichkeit des hiesigen Mechanikers, Hrn. Albrecht, ist es gelungen, die Aluminiumstreifen *AA* so herzustellen, dass ihre Masse bei genügender Festigkeit sehr gering ist, ihr Schwerpunkt nahe unter der Drehungsaxe (in feinen, gehärteten Spitzen gehend) liegt, und man daher mit ihnen fast die Empfindlichkeit eines Goldblattelectrometers erreicht. Ihre Einstellung ist ziemlich sicher, wenn auch nicht so sicher, als die eines Goldblattes. Instrumente, welche grössere Spannungen messen sollen, lassen sich in gleicher Weise mechanisch leichter anfertigen. Potentiale bis zu 4000 und 6000 Volts können auf 10 Volts genau und sicher abgelesen werden. Wenn man den Aluminiumstreifen in einer mit dem festen Metallstreifen verbundenen, sich allmählich öffnenden Gabel spielen lässt, so entsprechen gleichen Potentialzunahmen an einer Stelle der Scala viel grössere Zunahmen des Ausschlages als an anderen Theilen derselben, und es ist auf diese Weise die Empfindlichkeit dort erhöht. (Die in der Figur angegebene Theilung ist die eines Instrumentes mittlerer Empfindlichkeit ohne Gabel.) — Wird das Electrometer nicht direct geladen, sondern nur mit der Influenzelectricität zweiter Art, welche in einer Platte erregt ist, die einer mit der Quelle verbundenen gegenübersteht, so kann man bewirken, dass seine Angaben, mit 5 oder 10 multiplicirt, die Potentiale der Quelle messen. — Bei den Instrumenten für höhere Spannung ist der Gradbogen mit dem festen Metallstreifen verbunden. Der Vorsprung *B* bewirkt, dass das Pendel niemals an das Gehäuse anschlägt; es können auf diese Weise empfindlichere und weniger empfindliche Electrometer gleichzeitig ohne Gefahr für den Apparat oder Unbequemlichkeit für den Versuch eingeschaltet werden. — Die Aichungsmethoden will ich hier nicht besprechen, sondern nur erwähnen, dass bei denselben zurückgegangen wurde auf die magnetisch genau bekannte electromotorische Kraft des Latimer-Clark'schen Elementes.

3. Da ich kleine Unterschiede im electrischen Verhalten

(Dielectricitätsconstante und Leitungsvermögen) messen wollte, so benutzte ich die folgende Differentialmethode. Es seien zwei Condensatoren (Fig. 11) gegeben. Die beiden Platten A_1 und A_2 seien untereinander verbunden; die Platten B_1 und B_2 isolirt und von ihnen dünne Drähte je nach einem Quadrantenpaare eines Thomson'schen Electrometers geführt. Es soll angenommen werden, dass man von der Capacität der Drähte absehen kann. Ladet man die Platten A_1 und A_2 zum Potential V, so mögen B_1 und B_2 durch Influenz annehmen die resp. Potentiale v_1 und v_2. In diesen Platten werden die resp. Electricitätsmengen $-E_1$ und $-E_2$ erregt und festgehalten und $+E_1$ und $+E_2$ zu den Quadranten abgestossen. Bezeichnet C_1 und C_2 die Capacität der Condensatoren, γ_1 und γ_2 diejenige der entsprechenden Quadrantenpaare, so ist:

$$-E_1 = C_1(V - v_1) = v_1\gamma_1, \qquad -E_2 = C_2(V - v_2) = v_2\gamma_2.$$

Die Ausschläge des Electrometers seien (eventuell nach Anbringung einer Correction) den Potentialen v_1 und v_2 proportional; sie seien s_1 und s_2, so ist, wenn A eine Constante bezeichnet:

$$As_1 = v_1; \qquad -As_2 = v_2.$$

Es sei Q die Fläche einer der (einander gleichen) ebenen Condensatorplatten, m der Abstand der Platten, n die Dicke der eingelegten dielectrischen Platte, D deren Dielectricitätsconstante, so ist (wenn die Platten gross sind gegen die Abstände) annähernd:

$$C = Q/4\pi.(m - n + n/D),$$

Aus den Gleichungen folgt:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\cdot\frac{v_1}{v_2}\cdot\frac{V - v_2}{V - v_1}. \tag{1}$$

Macht man $\gamma_1 = \gamma_2$, so wird:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2} = \frac{V(v_1 - v_2)}{(V - v_1)\,v_2} = A\cdot\frac{V}{(V - v_1)\,v_2}\cdot(s_1 + s_2). \tag{2}$$

Ist ferner $Q_1 = Q_2$; $m - n = 0$, d. h. sind die Platten der beiden Condensatoren gleich gross und der Zwischenraum zwischen den Belegungen ganz mit dem Dielectricum gefüllt, so wird:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{V - v_2}{V - v_1} .$$

Ist n_2 wenig von n_1 verschieden, und setzt man $n_1 = n_2 + \delta$, so wird endlich:

$$(3) \qquad \frac{D_1 - D_2}{D_2} = \frac{V(v_1 - v_2)}{v_2 (V - v_1)} + \frac{\delta}{n_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{V - v_2}{V - v_1} .$$

Von den Ausdrücken dieser Gleichung lässt sich $v_1 - v_2$ leicht genau bestimmen; mit der gleichen procentischen Genauigkeit ergibt sich durch eine sehr einfache Beobachtung mit Hülfe der vorher beschriebenen Electrometer (von bekannter Capacität) v_2.

4. Die Methode gestattet, mit Condensatoren von kleiner Capacität noch geringe Unterschiede der Dielectricitätsconstante zu ermitteln, und lässt sich unter Benutzung eines Condensators von in messbarer Weise variabler Capacität auch allgemeiner verwenden; sie macht aber folgende Voraussetzungen: 1) Werden beide Quadranten auf gleiches und vom Potential des Electrometergehäuses verschiedenes Potential geladen, so darf kein Ausschlag entstehen. 2) Die Capacität der beiden Quadranten muss, wenigstens nahezu, gleich sein. Von der unvermeidlichen kleinen Differenz der Capacitäten befreit man sich durch Commutiren. Will man dauernde grössere Ablenkungen benutzen, so muss 3) die Capacität der Quadranten constant, d. h. von der Zeit und von der Stellung der Nadel gegen die Quadranten unabhängig sein.

Die erste Bedingung war bei meinem Instrument nicht ohne weiteres erfüllt. Man findet aber leicht eine Quadrantenstellung, bei welcher sie in einem ausreichend grossen Intervall stattfindet. Dies mag beispielsweise die folgende Reihe zeigen.

1 Volt Potentialdifferenz = 36 Scalenth.

Beide Quadrantenpaare geladen auf	Ablenkung	Beide Quadrantenpaare geladen auf	Ablenkung
600 Volts	+6,5 sc	1000 Volts	+ 1,8 sc
700 „	5,2	1100 „	− 3,0
800 „	4,7	1300 „	−21,5
900 „	2,0		

Innerhalb der Ladungen von etwa 800 bis 1000 Volt genügt also eine ganz approximative Bestimmung des Potentials, um für die durch gleich hohe Ladung der Quadranten entstehende Ablenkung eine durchaus sichere Correctur anbringen zu können. — Zu beachten ist nur, dass andere Ablenkungen entstehen, wenn das Vorzeichen der Ladung vertauscht wird. Man muss daher stets dieselbe Electricitätsart verwenden.

Benutzt man nur kurze Ladungszeiten, so ergibt sich betreffs der Empfindlichkeit der Methode das Folgende: Die Schwingungsdauer meiner Aluminiumnadel war 6 Sec.; nimmt man an, 1 Volt gebe 40 Scalenth. dauernde Ablenkung, so berechnet sich, dass 1 Volt bei einer Ladungszeit von 0,5 Sec. rund 10 Scalenth. einmaligen Ausschlag bewirkt. Da eine Ladung auf 1000 Volt sehr wohl möglich ist, so gestattet die Methode mit Sicherheit, noch Differenzen der Capacitäten von $^1/_{10000}$ zu erkennen. — Condensatoren von kleinen Dimensionen und so grossen Abständen, dass eine Störung durch Staub etc. nicht zu fürchten ist, genügen schon. Ein Luftcondensator, dessen Platten etwa 23 qcm Fläche und 15 mm Abstand hatten, gab bei Ladung mit 3800 Volts ein Influenzpotential von 170 Volts und würde daher schon 0,06 Proc. Unterschied haben erkennen lassen (1 Scalenth. Ausschlag entsprechend). —

Die zweite Bedingung ist wohl nie bei Electrometern erfüllt. Es wurde deshalb mit dem Quadrantenpaar kleinerer Capacität noch ein in seinen Dimensionen passend gewählter Cylindercondensator verbunden, dessen Capacität geändert werden konnte. Gleiche Capacitäten wurden nun in folgender Weise hergestellt (Fig. 12). *a* ist eine mit Stanniol überzogene Spiegelglasplatte; *b* und *c* sind die *a* gegenüberstehenden Belegungen eines Luftcondensators. Sie sind gebildet aus zwei miteinander abgedrehten, gleich dicken, eben geschliffenen Messingplatten, an deren Rückseiten in der Mitte dünne Drähte angelöthet sind. Sie stehen der Platte *a* symmetrisch gegenüber und liegen in einer Ebene. Dies erreicht man, indem man an die Platten seitlich 3 Siegellackstücke ankittet; solange der Siegellack noch warm ist, werden die

Platten auf eine Spiegelglasplatte aufgedrückt. Mit den Siegellackstücken werden die Platten auf 3 Schellacksäulchen von ca. 15 mm Höhe aufgelegt. Diese sind von gleicher Länge in folgender Weise hergestellt: Das untere Ende eines genügend langen Schellackstäbchens wird erwärmt und eben gedrückt, mit diesem Fuss auf eine ebene Glasplatte gesetzt, und um es herum ein genau gleich dick abgedrehter Metallring gelegt. Dann wird das obere Ende des Schellackstäbchens durch Erwärmen weich gemacht und eine ebene Glasplatte auf den Metallring aufgedrückt. Man findet unter mehreren Stäbchen solche, welche bis auf 0,01 mm gleich lang sind. —

Was endlich die dritte Bedingung betrifft, so war die Capacität meiner Electrometerquadranten aussergewöhnlich gross, weil die Unterflächen derselben sich nur wenige Millimeter von Metallplatten entfernt befanden. Sie waren von denselben durch Schellack und gut isolirendes Glas getrennt. Von der Amplitude erwies sich die Capacität infolge dessen fast unabhängig. — Die Capacität eines Quadrantenpaares war durch Theilung der Ladung mit einem Kohlrausch'schen Luftcondensator, dessen Capacität nach den Kirchhoff'schen Formeln[1]) aus den Dimensionen berechnet wurde, bestimmt. Sie fand sich:

$$\gamma = 60{,}5\,\text{cm} = 6{,}708 \cdot 10^{-11}\,\text{Farad}.$$

Eine Ladung auf mehrere Hundert Volts liess, trotz der in dieser Hinsicht ungünstigen Beschaffenheit des Electrometers, keine merkbare Differenz an Rückstandsbildung in dem Isolationsmaterial der beiden Quadrantenpaare erkennen, wenn die Ladung nicht länger als eine oder wenige Minuten gewährt hatte. —

Eine wesentliche Bedingung ist endlich, dass überall sehr gute metallische Leitung hergestellt ist. Ein Fehler in dieser Richtung kann Veranlassung zu groben Irrthümern geben. Die Verbindungen müssen fast ebenso vollkommen sein als für galvanometrische Messungen. Dies gilt auch für die Verbindungen der inneren Belegungen sowohl, als der

1) Kirchhoff, Ges. Abhandlungen p. 112.

äusseren von Leydener Flaschen und insbesondere auch für die sogenannten Erdleitungen, d. h. für die metallischen Verbindungen mit dem Gehäuse des Electrometers; ich nenne „absolute Potentiale“ die Differenzen gegen das Potential dieses Apparattheiles. — Die Electrometernadel war mit einer gut leitenden Batterie von 160 Latimer-Clark'schen Elementen geladen.

5. Lässt man die Verbindung der Condensatoren mit den Quadranten längere Zeit dauern, oder leitet man sie für einen Augenblick zur Erde ab (um ihnen nicht unnöthig lange Zeit grosse Potentiale zu geben) und isolirt dann wieder, so misst das Electrometer gleichzeitig den durch die Dielectrica fliessenden Strom und wirkt wie ein Differentialgalvanometer, oder bei dauernder Ableitung eines Quadrantenpaares wie ein Galvanometer.

6. Für die folgenden Versuche hatte ich das Electrometer so eingestellt, dass die Ablenkungen waren:

Beide Quadranten auf	0	100	200	500	700 Volts
Ablenkung	0	2	4	6	14 Scalenth.

Die Ladungen bewegten sich zwischen 100 und 200 Volts. 1 Volt Potentialdifferenz gab 23 Scalenth. Ablenkung.

Mittelst des Luftcondensators wurden nun die Capacitäten der Quadranten so weit ausgeglichen, dass 3800 Volts, welche der einen Condensatorbelegung mitgetheilt wurden, und welche 170 Volts in den anderen, mit dem Electrometer verbundenen Condensatorplatten erregten, 2 Scalenth. Ablenkung gab.

Ich begnügte mich, mit ersten Ausschlägen oder auch mit kurz dauernden constanten Ablenkungen zu messen.

Dielectrisches Verhalten des Steinsalzes.

7. Für die ersten Versuche diente eine ausgesucht reine, optisch fast isotrope Steinsalzsäule, die zunächst von quadratischem Querschnitt hergestellt war. Die Länge war 68 mm, die Breite 17,4 mm; die Längskanten waren so abgeschliffen, dass der Querschnitt ein regelmässiges Achteck wurde. In die Mitte war ein cylindrischer Canal von 5 mm Durchmesser bis auf 7 mm Abstand vom Boden gebohrt. Die Säule wurde

mit ihrer Basis in Paraffin eingeschmolzen, der innere Canal bis 15 mm unter den Rand mit Quecksilber gefüllt und an zwei der äusseren Säulenflächen (eine Würfel- und eine Granatoëderfläche) eine Stanniolbelegung von je 5×47 mm angebracht, indem man den mit Wasser befeuchteten Streifen glatt aufstrich. Der obere und untere Rand des Streifens stand etwa 8 mm vom oberen Rand der Säule, resp. vom Paraffin, in welches die Säule gesetzt war, ab.

Die Säule befand sich unter einer innen mit Stanniolstreifen bezogenen Glasglocke. Durch einen aufgekitteten Metalldeckel führten, mit Schellack isolirt, ein Draht, welcher in das Quecksilber tauchte; ferner zwei Drähte, welche mit Stückchen dünner blanker Uhrfedern die Stanniolbelegungen berührten. An diese Drähte schlossen sich die Leitungen zu den Quadranten an. Alle umgebenden Metalltheile waren abgeleitet. — Phosphorsäureanhydrid hielt den Innenraum trocken.

Bei einem Ladungspotential von 3600 Volts des Quecksilbers wurden influencirt auf einem Quadranten 180 Volts; das Electrometer zeigte dabei eine Potentialdifferenz der beiden Quadranten von 1,8 Volts an. Danach ist:

$$\frac{\text{Dielectricitätsconstante} \perp \text{zur Granatoëderfläche}}{\text{Dielectricitätsconstante} \perp \text{zur Würfelfläche}} = \frac{181{,}8}{180} = 1{,}01,$$

wenn beide Flächen denselben Abstand von der Axe der Säule besassen. Auf mehr als 1 Proc. ist dies nicht zu garantiren, d. h. in diesen Richtungen ist Steinsalz dielectrisch isotrop innerhalb der möglichen Fehlergrenzen.

8. Aus einem grossen, homogenen und sprungfreien Steinsalzwürfel wurden zwei Platten hergestellt; sie sollen als Plattenpaar I bezeichnet werden; die eine war senkrecht zur Würfelnormale (im Mittel 4,376 mm dick), die andere senkrecht zur Octaëdernormale (4,232 mm dick) geschnitten. Sie waren annähernd planparallel (grösste Differenz bei der einen 0,044; bei der dickeren 0,10 mm)[1]. Sie wurden, um

1) Ueber den Einfluss der ungleichen Dicke einer Platte vgl. Boltzmann, Wien Ber. (2) 67. p. 75. 1873.

die Flächen möglichst auszunutzen, mit dreieckigen Stanniolbelegungen von 849 qmm Inhalt beklebt, so, dass bei horizontal gelegter Platte (auf einen Spiegel) die Ränder der Belegungen vertical übereinander standen. Die Platten wurden vertical stehend mit ihrer unteren Kante in Paraffin eingeschmolzen; die Ränder der Belegungen standen mindestens 6 mm von den Plattenrändern, bezw. vom Paraffin ab. Die beiden einander zugekehrten, etwa 3 cm voneinander abstehenden Belegungen wurden auf das gleiche Potential geladen; die beiden anderen waren wieder, ähnlich wie vorher beschrieben, zum Electrometer geführt. Bei einem Ladungspotential von 1900 Volts und einem influencirten von 290 Volts ergab sich aus ersten Ausschlägen des Electrometers das Verhältniss der Capacitäten für:

$$\frac{\text{Influenz} \parallel \text{zur Octaëdernormale}}{\text{Influenz} \parallel \text{zur Würfelnormale}} = 1{,}007.$$

Andererseits ist:

$$\frac{\text{Dicke} \parallel \text{der Würfelnormale}}{\text{Dicke} \parallel \text{der Octaëdernormale}} = \frac{4{,}376}{4{,}232} = 1{,}034.$$

Bezeichnet man die Dielectricitätsconstante für eine parallel der Würfel-, resp. Octaëdernormale influencirende Kraft mit D_w, resp. D_0, so folgt daraus:

$$\frac{D_w}{D_0} = 1{,}027.$$

Dass D_w sich grösser als D_0 berechnet, rührt aber von der Leitungs-, resp. der Rückstandsbildung des Steinsalzes her (vgl. § 12). Für erste Ausschläge überwog die Influenz durch die senkrecht zur Octaëdernormale geschnittene Platte; für dauernde Ablenkung die andere. Die Zeit, welche zwischen Ladung und Ablesung des Ausschlages verging, betrug etwa 6 Sec. Verkürzt man diese auf 1 bis 2 Sec., so wird D_w / D_0 sehr nahe gleich 1.

Als eine unabhängige Controle führe ich an Bestimmungen des Ausschlages eines mit Mikroskop beobachteten Goldblattelectrometers.

Influenzirendes Potential = 640 Volts.

	Influenz parallel der Würfelnormale	Influenz parallel der Octaëdernormale
Erste Anordnung der Drähte . . .	289,7 Volts	295,9 Volts
Drähte umgelegt gegen die Berührungsflächen[1])	288,8 „	292,9 „

Es ergibt sich hieraus $D_w / D_0 = 0{,}996$.

9. Beobachtungen an zwei anderen Steinsalzplatten, welche gleichfalls nach der Würfel-, resp. Octaëderfläche geschnitten, aber, wegen Zerspringens der einen Platte, nicht aus demselben Stück hergestellt waren, ergaben grössere Differenzen. Bei ihnen war:

$$\frac{\text{Dicke der Würfelnormale}}{\text{Dicke der Octaëdernormale}} = \frac{15{,}256\,\text{mm}}{14{,}86\,\text{mm}} = 1{,}027.$$

Sie waren mit kreisförmigen Stanniolbelegungen von 26,2 mm Durchmesser versehen. Die Verbindungslinie der Kreismittelpunkte stand normal zu den Schnittflächen.

Es wurden influenzirt durch 1480 Volts Ladung der einen Belegung (Ladungsdauer ca. 2 Sec.):

	Würfelnorm.	Octaëdernorm.
Erste Anordnung der Drähte	233,7 Volts	220,4 Volts
Drähte gegen die Berührungsfläche umgelegt	229,4 „	222,1 „

Nachdem noch ein Luftcondensator mit dem Electrometer verbunden war, influenzirten 3300 Volts:

Würfelnorm.	Octaëdernorm.
228,1 Volts	221,8 Volts

Demnach verhalten sich die Capacitäten für:

$$\frac{\text{Influenz Würfelnormale}}{\text{Influenz Octaëdernormale}} = \frac{231{,}6\ (1480 - 232)}{221{,}2\ (1480 - 221)} = 1{,}038,$$

sodass hier, mit Rücksicht auf die Dicken, die Influenz parallel der Würfelnormale um etwa 6 Proc. diejenige parallel der Octaëdernormale überwiegt. — Es zeigt sich ferner, dass das Verhältniss der Dielectricitätsconstanten vom Potentialgefälle unabhängig ist.

Bei einer Ladungsdauer von 6 Sec. ergab sich das Verhältniss der Capacitäten grösser (1,047), sodass sich auch

1) d. h. die Feder, welche vorher die Octaëderfläche berührte, liegt jetzt an der Würfelfläche und umgekehrt.

hier eine bessere Leitung in der Richtung der Würfelnormale geltend macht.

Aus dem Ganzen darf gefolgert werden, dass Steinsalz dielectrisch isotrop ist, und dass die beobachteten kleinen Unterschiede in ungleichmässiger Beschaffenheit des Materiales begründet sind.

Versuche über die Leitung.

10. Die Leitungsfähigkeit wurde in der schon erwähnten Weise bestimmt. Hier ist aber mehreres zu beachten. 1) Die Leitungsfähigkeit des trockenen Steinsalzes ist so gering, dass man einigermassen sichere Zahlen nur erhält, wenn man grosse Potentialgefälle benutzen kann. Diese empfehlen sich auch, um sicher zu sein, dass kleine Sprünge im Inneren des Kör- oder nicht ganz vollkommenes Anliegen der Electroden ohne Einfluss sind. Ich habe deshalb Potentiale zwischen 2000 und 4000 Volts benutzt. Leydener Flaschen wurden bis zu dieser Höhe geladen und dann als Stromquelle benutzt. 2) Diese verlieren aber immer an Spannung, selbst unter den günstigsten Isolationsbedingungen (wie sie die langdauernde kalte Witterung des letzten Winters bot) und auch längere Zeit nach ihrer Ladung, wenn die Rückstandsbildung bendigt ist. Mit Abnahme des Potentiales nimmt aber auch die auf den isolirten Belegungen der Steinsalzplatte influenzirte Electricitätsmenge ab. Man beobachtet daher am Electrometer die durch die Strömung den Quadranten zugeführte Electricitätsmenge weniger der wegen der zeitlichen Abnahme des Potentiales von den Quadranten zurückströmenden Influenzelectricität. Es sei c die „geometrische" Capacität des Steinsalzcondensators (d. h. für die Dielectricitätsconstante 1), s die Ablenkung der Electrometernadel, t die Zeit, so ist:

$$A\frac{ds}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{c \cdot D}{\gamma}\frac{d(V-v)}{dt} + \frac{c\lambda}{\gamma}(V-v).$$

Darin bedeutet λ eine der Leitungsfähigkeit des Steinsalzes proportionale Grösse; die anderen Buchstaben haben die früher angegebene Bedeutung. Die Integration über ein Zeitintervall $t - t_0$ gibt ausreichend genau:

$$(4) \qquad \left(1 + \frac{c\,D}{\gamma}\right)\frac{v - v_0}{t - t_0} = \frac{c\,D}{\gamma}\,\frac{V - V_0}{t - t_0} + \frac{c\lambda}{\gamma}(\overline{V} - \overline{v}),$$

wenn unter V und v Mittelwerthe verstanden sind. Hierin ist nach § 3:

$$As = v = \frac{c\,D}{\gamma}(V - v).$$

$(V - V_0)/(t - t_0) = dV/dt$ ist negativ. Die Abnahme der Ladung rührt her 1) von der Zerstreuung an die Luft und der unvollkommenen Isolation der Batterie; 2) von der Leitung durch das Steinsalz. Der letztere Electricitätsverlust kann vollständig gegen den ersten vernachlässigt werden. (Ein Schluss aus der zeitlichen Abnahme der Flaschenladung auf die Electricitätsleitung des Steinsalzes würde bei dessen grossem Widerstand daher ganz fehlerhafte Resultate geben.) Es handelt sich darum, dV/dt möglichst klein zu machen. Benutzt man nur eine einzige, wenn auch sehr gut isolirende Flasche, so überwiegt das erste Glied gegen das zweite in Gl. (4), und man beobachtet eine Strömung aus dem Electrometer nach der Flasche hin, statt des erwarteten umgekehrten Stromes. Ich habe daher eine Batterie von 16 grossen Flaschen angewendet; dV/dt wächst mit V selber und rascher als dieses. Für meine speciellen Anordnungen lag der günstigste Werth bei etwa 1500 bis 3000 Volts. Um dV/dt ausreichend genau bestimmen zu können, wurde die Abnahme des Potentials der Batterie, während sie einen Strom durch das Steinsalz schickte, im Laufe langer Zeitintervalle (4 bis 40 Stunden) bestimmt.

Da die Potentiale in Volts, die Capacitäten in Farads gemessen sind, so bekommt man die Electricitätsmengen in Coulombs, und es bedarf keiner Bemerkung, wie man den Widerstand des Steinsalzes in Ohm oder S.-E. und daraus seine Leitungsfähigkeit auf Quecksilber bezogen berechnen kann.

11. Einfluss der Zeit. Misst man die Stromintensität möglichst unmittelbar nach dem Laden des Steinsalzcondensators, so findet sich dieselbe relativ gross; sie nimmt aber stetig ab, anfangs rasch, später langsamer und nähert sich einem constanten Werth, den sie nach einer halben Stunde

annähernd, genau erst nach mehreren Stunden erreicht. Dieses Verhalten hat schon Gaugain[1]) an festen Leitern beobachtet, aber, wie mir scheint, fälschlich aus dem „äusseren Widerstand" erklärt, während es von der Natur des leitenden Körpers bedingt ist; Wüllner[2]) hat es auch bei Flüssigkeiten gefunden. Zu seiner Erklärung wird man annehmen müssen, dass die Electricität, welche dem Electrometer zufliesst, aus der durch Strömung nach dem Ohm'schen Gesetz bewegten besteht, und dass sich ihr eine durch „Rückstandsbildung" frei werdende zugesellt. Die Capacität des Steinsalzcondensators nimmt scheinbar dauernd zu. Eine Reihe möge als Beispiel dienen:

Leitung parallel der Würfelnormale. Electromotorische Kraft = 1900 Volts.

Zeit	Stromstärke in relativem Maasse	Zeit	Stromstärke in relativem Maasse
0′ bis 0′ 30″	22	30′ bis 31′	3,9
0′ 30″ „ 1	22	31 „ 32	3,9
1 „ 2	23	32 „ 33	3,4
— — — —	— —	33 „ 45	3,4

Diese Eigenschaft ist, wie erwähnt, nicht auf Steinsalz beschränkt. Paraffin z. B. gab:

Zeit	Relative Stromstärke	Potentialdifferenz
0′ bis 3′	14,7	1790 Volts
Nach 16 Stunden	0,66	1750 „ .

Die wahre Leitungsfähigkeit wird man also nur dann erhalten, wenn man den constanten Strömungszustand abwartet.

12. Die als Paar I bezeichneten dünnen Platten, welche aus demselben Stück geschnitten waren, sich dielectrisch gleich verhielten und auch optisch fast vollkommen isotrop waren, zeigten verschiedene Leitungsfähigkeiten; parallel der Würfelnormale war dieselbe, und zwar sowohl die anfängliche scheinbare, als auch die dauernde wahre nahezu doppelt so gross, als parallel der Octaëdernormale.

Eine Beobachtungsreihe mag zur Erläuterung dienen:

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. (4) 2. p. 264. § 260. 1864.
2) Wüllner, Wied. Ann. 1. p. 247. u. 361. 1877 und insbesondere Lehrbuch 4. p. 333. 4. Aufl. 1886.

Electromotorische Kraft = 2120 Volts. Relative Stromintensitäten.

	Würfelnormale	Octaëdernormale
0′ Strom geschlossen	. . .	. . .
1 bis 3′	12,25	—
3 30″ „ 5 30″	—	5,35
6 „ 8	11,3	—
9 „ 11	—	4,65
Nach 1 Stunde	3,1	—

Nachdem der Strom 20 Stunden lang die Platten durchflossen hatte, ergaben sich aus den immer in Zeiträumen von etwa 10 Minuten dem Electrometer zugeflossenen Electricitätsmengen die folgenden Werthe:

Electromot. Kraft zu Anfang der Reihe 2520 Volts.
„ „ „ Ende „ „ 2480 „

Aenderung der Ablenkung des Electrometers in 1′:

Strom ‖ d. Würfelnormale.	Strom ‖ d. Octaëdernormale.
4,58 sc	1,82 sc
3,80	1,83
4,96	—
4,24	—
Mittel 4,39	1,82
Correct. wegen Potentialabnahme + 0,80	+ 0,80
5,19	2,62

Für den Strom parallel der Würfelnormale berechnet sich daraus die Intensität zu $3{,}78 \cdot 10^{-13}$ Amp. und der Widerstand des Steinsalzstückes zu $6{,}55 \cdot 10^{15}$ Ohm $= 6{,}93 \cdot 10^{15}$ S.-E. Aus den Dimensionen der Belegungen und der Plattendicke folgt daher der specifische Widerstand des Steinsalzes für die senkrecht zur Würfelnormale geschnittene Platte, bezogen auf Quecksilber:

$$= 1{,}33 \cdot 10^{21}.$$

Für die senkrecht zur Octaëdernormale geschliffene Platte ist er:

$$= 2{,}63 \cdot 10^{21}.$$

Für eine Paraffinplatte ergab sich (nachdem der Strom 18 Stunden lang geflossen war) der specifische Widerstand:

$$= 3{,}02 \cdot 10^{23}.$$

Steinsalz leitet rund 11 bis 23 mal besser als Paraffin.

Ich gebe hier eine Zusammenstellung mit den specifischen Widerständen anderer schlechter Leiter (Quecksilber = 1):

Guttapercha des Kabels	Red Sea[1])	0,28 bis 0,38 × 10^{18}
„ „ „	Malta-Alexandria	1,29 × 10^{18}
„ „ „	Persian Gulf	1,80 × 10^{18}
„ „ „	Second Atlantic	3,59 × 10^{18}
„ „ „	Hoopers Persian Gulf Core .	78,4 × 10^{18}
„ bei 24° C.	. . . . .	3,70 × 10^{18}
Steinsalz (Platte ⊥ Würfelnormale)	. . . . .	1,33 × 10^{21}
„ (Platte ⊥ Octaëdernormale)	. . . . .	2,63 × 10^{21}
Paraffin	. . . . .	3,02 × 10^{22}

13. An dem früher erwähnten Steinsalzcylinder ergaben sowohl Differenzbeobachtungen, als auch Messungen der nach je einer Belegung allein fliessenden Electricitätsmenge ein Ueberwiegen der Leitung zu Gunsten der Würfelnormale. Die Leitungsfähigkeit verhielt sich in der Richtung der Würfelnormale zu der in der Richtung der Rhombendodekaëdernormale nahezu wie 3:2.

---

14. Es war mir von Interesse zu prüfen, ob sich mit der Zeit der Electrisirung die Dielectricitätsconstante ändere. Mit der inneren Belegung der Leydener Flaschen war eine auf Paraffin isolirt aufgestellte Batterie von 40 kleinen Latimer-Clark'schen Elementen verbunden. Fig. 14 zeigt ein einzelnes Element. Fig. 13 gibt die Anordnung. Die Drähte *A* und *B* enden in den Quecksilbernäpfen einer aus einem Paraffinkuchen hergestellten Wippe. Der Metallbügel $\alpha\beta$ konnte an einer isolirenden Handhabe weggenommen werden. Die gestrichelten Linien sind Erdleitungen, welche nach Belieben an den Punkten, auf welche die Pfeile zeigen, angelegt werden konnten. Zwischen den Punkten *A* und *B* herrscht eine constante Potentialdifferenz von 57,4 Volts, während das absolute Potential der beiden Punkte beliebig geändert werden kann. Es wurde die Ablenkung des Electrometers bestimmt, welche durch die Influenzelectricität entstand, wenn der Steinsalzcondensator mit dem absoluten Potential 57,4 Volts geladen wurde. Ein Quadrantenpaar war dauernd abgeleitet. — Dann wurden beide Quadrantenpaare zur Erde geleitet, das Steinsalz mit der Batterie (vom Punkte

1) Diese Zahlen nach den Messungen von Jenkin: cfr. Maxwell, Electricität, deutsch von Weinstein. 1. p. 526

A aus), deren Potential bei verschiedenen Versuchen zwischen 2600 und 3200 Volts lag, geladen, so lange gewartet, bis sich constante Strömung eingestellt hatte, und die Quadranten dann wieder isolirt. Die Wanderung der Electrometernadel ist jetzt so langsam nnd regelmässig, dass die zu irgend einer Zeit vorhandene Einstellung mit Sicherheit interpolirt werden kann nach dem vorher beobachteten Gange des Spiegels. Dann wurde die Ladung der influenzirenden Condensatorplatte A_1 um 57,4 Volts. erhöht und die Ablenkung durch die Influenzelectricität gemessen. Bei mehreren Beobachtungsreihen zeigte sich für die dielectrische Polarisation keine Aenderung durch den Ladungszustand des Steinsalzes, welcher nicht aus unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu erklären wäre; die Induction durch 57,4 Volts, wenn das Steinsalz nicht geladen war, und die Induction durch das gleiche Potential, während das Steinsalz mit der Potentialdifferenz 3200 Volts durchflossen war, verhielten sich zu einander wie 214:216; 214:213,6 etc., d. h. die Dielectricitätsconstante ist mindestens bis auf 1 Proc. die gleiche, mag das Steinsalz frei von Rückstand oder mit Rückstand behaftet sein.[1])

Ich glaube, man darf aus den Versuchen schliessen, dass Steinsalz dielectrisch isotrop ist. Ferner: dass seine Dielectricitätsconstante unabhängig ist von der Electrisirung (Strömung und Rückstand).

Vielfach denkt man sich nach der Faraday'schen Anschauung die Dielectrica aus gut leitenden Theilchen bestehend, welche durch vollkommene Isolatoren getrennt sind. Dass man dem Zwischenmittel vollkommene Isolationsfähigkeit zulegt, ist wohl nur Bequemlichkeit der Ausdrucksweise. Für diejenigen dielectrischen Substanzen, die auch nach mehrtägigem Electrisiren dieselbe Leitungsfähigkeit zeigen, wie nach dem Electrisiren von mehreren Stunden, muss man jedenfalls dem Zwischenmittel selber auch Leitungsfähigkeit zuerkennen.

Ob Steinsalz, wie es nach den Versuchen den Anschein hat, je nach der Richtung verschiedenes Leitungsvermögen

1) Vgl. auch Gaugain, l. c. p. 313.

hat, lasse ich noch dahingestellt, so lange nicht mehr Beobachtungen vorliegen. Eigenthümlich ist es, dass nach dem bis jetzt untersuchten Material die Leitungsfähigkeiten sich folgen würden in der Reihe: Octaëder-, Granatoëder-, Würfelnormale, — die gleiche, in welcher die Elasticitätsmoduln zunehmen. Denkt man sich Steinsalz aus leitenden, in den Ecken von Würfeln vertheilten Partikelchen bestehend, so würde die Reihe der Leitungsfähigkeiten auch übereinstimmen mit derjenigen, welche man erhält, wenn man die lineare Dichte der leitenden Theilchen (Anzahl derselben auf der Längeneinheit) aufsucht. Immerhin könnte dies ein Zufall sein. Ich enthalte mich daher einstweilen auch aller Schlüsse, welche aus einer derartigen gleichzeitigen Isotropie für Dielectricität und nichtisotropen Beschaffenheit für Leitung folgen würden.

Tübingen, 20. Mai 1887.

VIII. *Studien über Salzlösungen:* *von C. Bender.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 15—18.)

Vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung einer Arbeit über den gleichen Gegenstand, welche ich im Jahre 1884 in diesen Annalen veröffentlichte.[1]) Ich habe in derselben verschiedene chemisch inactive Salzlösungen und deren Mischungen bezüglich Dichte, Ausdehnungscoëfficient und electrischen Leitungsvermögens untersucht und unter diesen solche Lösungen gefunden, welche in ihren Mischungen in Bezug auf diese Constanten indifferent nebeneinander bestehen. Lösungen dieser Art nannte ich correspondirende. Aus einer Reihe sorgfältig ausgeführter Beobachtungen ging hervor, dass sie in einem einfachen Molecülzahlverhältniss zu einander stehen. So correspondiren für Dichte und Ausdehnung miteinander eine Chlornatriumlösung, welche in

1) C. Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

1 l bei 15° C. n Grammmolecüle enthält und eine Chlorcalciumlösung von gleicher Concentration.[1])

Für das electrische Leitungsvermögen und den electrischen Leitungswiderstand correspondiren miteinander eine Chlornatriumlösung, welche in 1 l bei 15° C. n Grammmolecüle und eine Chlorkaliumlösung, welche $\frac{1}{4}n$ Grammmolecüle in 1 l bei 15° C. enthält.[2])

Ausser diesen Salzlösungen habe ich nunmehr auch noch Salmiak-, Chlorlithium- und Chlorbariumlösungen in den Kreis der Beobachtungen gezogen und bin definitiv zu denjenigen Resultaten gekommen, welche ich früher als wahrscheinlich andeutete.

Bezüglich der Untersuchungsmethode verweise ich auf meine frühere Abhandlung.

I. Dichte und Ausdehnung.

1. Die correspondirenden NaCl- und LiCl-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoëfficient.

a. Die LiCl-Lösungen. — Die Chlorlithiumlösungen wurden aus chemisch reinem Chlorlithium hergestellt, welches sich in einer Mischung aus gleichen Theilen absolutem Weingeist und Aether löste. Der Gehalt der wässerigen Lösung an LiCl wurde aus dem Chlorsilberniederschlag ermittelt, welchen eine genau abgemessene Probe mit salpetersaurem Silberoxyd gab. Von einer ziemlich concentrirten Lösung ausgehend, konnten durch Verdünnung mit Wasser Lösungen mit einfachen Molecülzahlen gewonnen werden.

Es bedeuten in nachfolgenden Tabellen:

v_{15} das Volumen der Lösung bei 15° C.;

d_{15} die Dichte „ „ „ „ ;

$\alpha_{15-20^\circ} = \frac{v_{20} - v_{15}}{v_{15}}$ den scheinbaren Ausdehnungscoëfficient zwischen 15 und 20° C.;

$\alpha_{20-25^\circ} = \frac{v_{25} - v_{20}}{v_{20}}$ den scheinbaren Ausdehnungscoëfficient zwischen 20 und 25° C.

1) C. Bender, l. c. p. 196.

2) C. Bender, l. c. p. 203.

Die absoluten Ausdehnungscoëfficienten für dieses Intervall von 5° C. erhält man durch Addition von 0.000 139 9.[1])

LiCl = 42,5.

μ Mol.	v_{15}	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}	Contractionscoëfficient
1	96,3198	0,000 877	0,001 086	1,0235	0,158
2	3308	967	1 123	0464	127
3	—	1 003	1 132	0684	—
4	3501	1 017	1 129	0902	084
5	4157	1 032	1 129	1110	066
6	3703	1 053	1 127	1330	—

Unter Contractionscoëfficient ist in dieser Tabelle die Contraction zu verstehen, welche die Volumeinheit des Salzes bei seiner Lösung erfährt. Bei Berechnung desselben wurde für die Dichte des festen Chlorlithiums der von Kremers[2]) angegebene Werth = 1,998, und für die Dichte des Wassers bei 15° C. = 0,9991 gewählt.[3])

In Uebereinstimmung mit den Erfahrungen bei anderen Salzen nimmt der Contractionscoëfficient mit der Concentration der Lösung ab. Der Ausdehnungscoëfficient $\alpha_{20-25°}$ nimmt von $\mu = 4$ an nicht mehr zu und von $\mu = 5$ an sogar ab.

b. Mischungen gleicher Volumina (15° C.) NaCl- und LiCl-Lösungen.

$NaCl_{\mu=4} + LiCl_{\mu=\infty}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}	x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1 376)	(1 520)	(0878)		(1 446)	(1 541)	(1217
1	0,001 520	0,001 631	1,0897	4	0,001 490	0,001 577	1.1215
	(1 421)	(1 539)	(0993)		(1 454)	(1 541)	(1316)
2	1 508	1 614	1,1005	5	1 469	1 553	1,1319
	(1 439)	(1 543)	(1103)		(1 464)	(1 540)	(1426)
3	1 499	1 590	1,1110	6	1 456	1 534	1.142-

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die arithmetischen Mittel aus den entsprechenden Constanten der Einzellösungen.

1) C. Bender, l. c. p. 184.
2) Kremers, Pogg. Ann. 99. p. 443. 1856.
3) C. Bender, l. c. p. 185.

Trägt man die Concentration als Abscissen, die Ausdehnungscoëfficienten (oder auch die Dichte) als Ordinaten auf, so schneiden sich die Curven $\frac{(\alpha_{15-20^\circ})}{\alpha_{15-20^\circ}}$, sowie diejenigen $\frac{(\alpha_{20-25^\circ})}{\alpha_{20-25^\circ}}$ hinter $\mu = 5$. Nun lassen sich für α_{20-25° die einzelnen Werthe darstellen durch die Formel:

$$(\alpha_{20-25^\circ} . 10^7) = 15016 + 233\mu - 31\mu^2,$$
$$\alpha_{20-25^\circ} . 10^7 = 16478 - 163\mu - 5\mu^2;$$
$$\mu = 6; \begin{cases} (\alpha_{20-25^\circ} . 10^7) = 1528; \\ \alpha_{20-25^\circ} . 10^7 = 1532; \end{cases} \mu = 7; \begin{cases} = 1510, \\ = 1509. \end{cases}$$

Berücksichtigt man, dass der mittlere Fehler ± 2 in der sechsten Decimalstelle betragen kann[1]), und dass diese nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Formeln über $\mu = 6$ hinaus nur mit Vorsicht anzuwenden sind, so erscheint ein Berühren beider Curven von $\mu = 6$ an sehr wahrscheinlich.

$NaCl_{\mu=2} + LiCl_{\mu=x}$ (Fig. 15).

x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1 200)	(1 367)	(0511)		(1 270)	(1 389)	(0845)
1	0,001 238	0,001 401	1,0515	4	0,001 263	0,001 383	1,0847
	(1 245)	(1 386)	(0626)		(1 278)	(1 389)	(0949)
2	1 250	1 399	1,0627	5	1 261	1 375	1,0954
	(1 263)	(1 390)	(0736)				
3	1 263	1 394	1,0736				

Die correspondirenden NaCl- und LiCl-Lösungen besitzen daher das Molecülzahlverhältniss 2 : 3. Dieses gilt für den Ausdehnungscoëfficient α_{15-20° und α_{20-25° und wohl auch für die Dichte, für welch letztere die berechneten und gefundenen Werthe sich überhaupt nur wenig voneinander unterscheiden. Beim Vermischen dieser Lösungen tritt also keine wesentliche Contraction ein. Bemerkenswerth ist, dass die Curven α_{15-20° und α_{20-25° von $\mu = 4$, resp. $\mu = 2$ an absteigende sind.

1) C. Bender, l. c. p. 183.

2. Die correspondirenden NaCl- und NH_4Cl-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoëfficient.

a. Ausdehnung der NH_4Cl-Lösungen.

$NH_4Cl = 53{,}5$.

Mol. μ =	v_{15}	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	Contractionscoëfficient
1	96,3495	0,000 956	0,001 155	1,0157	− 0,053*
2	3628	1 118	1 275	308	74
3	3529	1 246	1 370	451	89
4	3538	1 346	1 446	587	100
5	2263	1 434	1 507	728	106

* Dichte des festen $NH_4Cl = 1{,}525$.

Die Beziehungen zwischen α_{20-25° und μ lassen sich darstellen durch:

$\alpha_{20-25^\circ} . 10^7 = 10196 + 1462\,\mu - 98\,\mu^2$; mittlerer wahrscheinlicher Beobachtungsfehler in der sechsten Decimale $\pm 2{,}2$.

Gleich den Chlorlithiumlösungen dehnen sich die Salmiaklösungen in weit geringerem Grade aus, als die Lösungen des Chlorkaliums und Chlornatriums gleicher Concentration. Für Salmiak hat Hübner[1]) bezüglich der Viscosität ähnliche Beobachtungen gemacht, und gleiches dürfte aus den Versuchen von A. Sprung[2]) hervorgehen.

Wie die Tabelle zeigt, geht Salmiak mit Dilatation in Lösung, und zwar nimmt die Dilatation mit Vermehrung der Concentration zu. Die Beziehung zwischen Contractionscoëfficient und μ lässt sich hinreichend genau durch die Formel ausdrücken:

$$\text{Contractionscoëfficient} = -0{,}027875 - 0{,}027500\,\mu + 0{,}002375\,\mu^2.$$

b. Die Lösungsmischungen (gleiche Volumina bei 15° C. gemischt).

$NaCl_{\mu=4} + NH_4Cl_{\mu=x}$.

x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1 416)	(1 554)	(0839)		(1 611)	(1 700)	(1058)
1	0,001 554	0,001 666	1,0859	4	0,001 639	0,001 710	1,1059
	(1 497)	(1 614)	(0915)		(1 655)	(1 730)	(1125)
2	1 586	1 682	1,0927	5	0,001 665	1 731	1,1123
	(1 566)	(1 662)	(0987)				
3	1 612	1 704	1,0994				

1) Hübner, Jahresber. f. Chem. 1873. p. 134.
2) A. Sprung, Jahresber. f. Chem. 1875. p. 38.

Innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen scheint ein Schnittpunkt beider Curven für das Intervall $\alpha_{15-20°}$ bei $\mu = 5$ zu liegen. Dasselbe scheint aus den Curven d_{15} zu resultiren.

$NaCl_{\mu=3} + NH_4Cl_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}	x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1346)	(1495)	(0660)		(1491)	(1602)	(0807)
1	0,001429	0,001574	1,0676	3	0,001509	0,001616	1,0817
	(1427)	(1560)	(0736)		(1541)	(1640)	(0876)
2	1466	1595	1,0748	4	1541	1634	1,0880

Wie aus der Reihe $\alpha_{20-25°}$ hervorgeht, scheint ein Schnittpunkt der beiden Curven für das Intervall $\alpha_{15-25°}$ nahe vor $\mu = 4$ zu liegen. Für die Dichte lassen sich bestimmte Angaben über den Schnittpunkt der Curven d_{15} aus dieser Tabelle nicht entnehmen.

$NaCl_{\mu=2} + NH_4Cl_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}	x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1240)	(1402)	(0473)		(1435)	(1547)	(0688)
1	0,001280	0,001428	1,0475	4	0,001423	0,001530	1,0690
	(1321)	(1462)	(0548)		(1479)	(1578)	(0758)
2	1331	1467	1,0549	5	1465	1559	1,0758
	(1385)	(1509)	(0620)				
3	1379	1503	1,0621				

Innerhalb des Intervalls $\alpha_{15-25°}$ tritt zwischen $\mu = 2$ und $\mu = 3$ ein Schnittpunkt beider Curven auf. Für d_{15} liefert auch diese Tabelle kein eindeutiges Resultat.

Die drei vorhergehenden Tabellen lassen es unzweifelhaft erscheinen:

dass für den Ausdehnungscoëfficient $\alpha_{15-25°}$ correspondirende NaCl- und NH_4Cl-Lösungen das Molecülzahlverhältniss 4:5 besitzen.

Bei dem Mischen solcher Lösungen ändert sich die Dichte derselben so wenig, dass für diese physikalische Constante charakteristische correspondirende Lösungen nicht gefunden wurden, doch dürfte wohl auch hierfür das gleiche Molecülzahlverhältniss anzunehmen sein.

3. Die correspondirenden NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoëfficient.

a. Ausdehnung der Chlorbariumlösungen. — Die Herstellung dieser Lösungen geschah aus dem wasserfreien Salz, welches durch Erhitzen des mehrfach umkrystallisirten $BaCl_2 + 2H_2O$ auf 160—170° C. gewonnen worden war. Das wasserfreie Salz ist nur schwach hygroskopisch, sodass hierdurch Abwägungsschwierigkeiten nicht gerade auftreten.

$\frac{1}{2}(BaCl_2) = 103{,}96.$

Dichte des wasserfreien Salzes bei 17° = 3,844 (Favre und Valson).

μ [1]) =	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}	Contractionscoëfficient
1	0,001151	0,001330	1,0894	0,493
1,5	1312	1468	1,1334	—
2	1451	1590	1,1780	0,463
2,5	1564	1685	1,2211 ?	—
3	1667	1764	1,2647	0,428

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, tritt das wasserfreie Chlorbarium mit ziemlich beträchtlicher Contraction in die wässerige Lösung ein. Die grosse Temperaturerhöhung hierbei ist der Bildung eines Hydrates zuzuschreiben.

b. Mischungen gleicher Raumtheile Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen bei 15° C.

$NaCl_{\mu=1} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x [2])	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1184)	(1360)	(0645)
1	0,001186	0,001366	1,0649
	(1334)	(1490)	(1090)
2	1343	1495	1,1094
	(1442)	(1577)	(1506)
3	1483	1604	1,1523

Diese Tabelle deutet auf einen Schnittpunkt der Ausdehnungscurven bei $\mu = 1$ hin. Für die d_{15}-Curven kann dieses nicht mit gleicher Sicherheit erkannt werden.

1) μ bedeutet hier halbe Molecüle.
2) Halbe Molecüle.

$NaCl_{\mu=2} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1337)	(1489)	(0841)
1	0,001357	0,001518	1,0845
	(1487)	(1619)	(1284)
2	1493	1615	1,1285
	(1595)	(1706)	(1717)
3	1605	1722	1,1721

Die Ausdehnungscurven schneiden sich bei $\mu = 2$. Für die Dichtecurven erscheint an dieser Stelle ein Schnittpunkt als wahrscheinlich, doch unterscheiden sich die berechneten und gefundenen Werthe durchweg nur sehr wenig.

$NaCl_{\mu=3} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1443)	(1582)	(1029)
1	0,001505	0,001642	1,1037
	(1594)	(1713)	(1472)
2	1614	1724	1,1475
	(1701)	(1799)	(1906)
3	1709	1811	1,1908

Die Ausdehnungscurven einerseits, sowie die Dichtecurven andererseits scheinen einander bei $\mu = 3$ zu berühren oder wenigstens sehr nahe zu kommen. Die geringe Löslichkeit des Chlorbariums, welche die höchste angewandte Concentration ($\mu = 3$) nur wenig überschreitet, verhindert, diese Curven weiter auszudehnen.

Die vorliegenden Versuche dieser Gruppe machen es wahrscheinlich, dass die correspondirenden Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen für Ausdehnungscoëfficient ($\alpha_{15-25°}$) und d_{15} in dem Molecülzahlverhältniss 1 : 1 zu einander stehen. Da nun nach früheren Versuchen correspondirende NaCl- und KCl-Lösungen für diese physikalischen Constanten in dem gleichen Molecülzahlverhältniss zu einander stehen, so müssen sich hierin die KCl-Lösungen den Chlorbariumlösungen gegenüber ebenso verhalten, wie die NaCl-Lösungen.

4. Die correspondirenden KCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoëfficient.

a. Mischungen gleicher Raumtheile Chlorkalium- und Chlorbariumlösungen bei 15° C.

$KCl_{\mu=1} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1135)	(1321)	(0667)
1	0,001135	0,001320	1,0676
	(1280)	(1451)	(1114)
2	1299	1450	1,1125
	(1388)	(1538)	(1544)
3	1438	1564	1,1565

$KCl_{\mu=2} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$. (Fig. 16).

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1256)	(1419)	(0890)
1	0,001279	0,001438	1,0903
	(1406)	(1549)	(1333)
2	1407	1548	1,1342
	(1514)	(1636)	(1767)
3	1530	1649	1,1811

$KCl_{\mu=3} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{15}
	(1339)	(1478)	(1105)
1	0,001383	0,001531	1,1219
	(1489)	(1608)	(1548)
2	1509	1618	1,1562
	(1597)	(1692)	(1982)
3	1598	1705	1,1994

Aus diesen drei Tabellen geht hervor, dass die correspondirenden Chlorkalium-Chlorbariumlösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1:1 stehen. Bemerkenswerth ist, dass durchweg beim Mischen dieser Lösungen Contraction eintritt, welche bei diesem Verhältniss ihr Minimum erreicht. Bei den Chlornatrium-Chlorbariumlösungen wurde eine nennenswerthe Contraction nicht beobachtet. Sämmtliche gefundene Werthe $\alpha_{15-20°}$, $\alpha_{20-25°}$ beider vorhergehender Gruppen sind grösser als die entsprechenden arithmetischen Mittel aus den Einzellösungen. Da auch die Chlornatrium-Chlorbariumlösungen im Molecülzahlverhältniss 1:1 stehen, so wird eine Mischung solcher drei Lösungen mit gleicher Molecülzahl notwendig die Eigenschaften der correspondirenden Lösungen zeigen.

Eine Mischung aus { 30 ccm Chlornatrium $\mu = 2$, 30 ccm Chlorkalium $\mu = 2$, 60 ccm Chlorbarium $\mu = 2$ } ergab:

$\alpha_{15-20°}$	$\alpha_{20-25°}$	d_{20}
(1446)	(1584)	(1291)
0,001450	0,001580	1,1289

Aus sämmtlichen vorhergehenden Versuchen lassen sich allgemein folgende Resultate notiren:

1) Die Curven der gefundenen Werthe von $\alpha_{15-20°}$, $\alpha_{20-25°}$ sind durchweg weniger stark gekrümmt, wie diejenigen der arithmetischen Mittel.

2) Die Mischungen, welche LiCl-Lösungen enthalten, zeichnen sich vor allen anderen Mischungen dadurch aus, dass ihre Curven (NaCl, LiCl) $\alpha_{15-20°}$, $\alpha_{20-25°}$ fallende sind, ihre Ausdehnungsfähigkeit nimmt daher innerhalb dieser Temperaturgrenzen mit der Concentration ab.

3) Für $\alpha_{15-20°}$, $\alpha_{20-25°}$ lassen sich correspondirende Lösungen mit Sicherheit finden. Dagegen sind die Dichteänderungen bei den Mischungen mehrfach so unbedeutend, dass sie ein Auffinden der für Dichte correspondirenden Lösungen mit Sicherheit nicht gestatten. Durch Analogie lässt sich in diesen Fällen wohl annehmen, dass sie mit den correspondirenden Lösungen für $\alpha_{15-20°}$, $\alpha_{20-25°}$ übereinstimmen.

In Verbindung mit den Ergebnissen meiner ersten Untersuchung über diesen Gegenstand[1]) können daher, als correspondirende Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoëfficient mit Sicherheit angenommen werden:

$$NaCl_{\mu=n}, \quad KCl_{\mu=n}, \quad \tfrac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=n}, \quad NH_4Cl_{\mu=\frac{3}{4}n}, \quad LiCl_{\mu=\frac{3}{2}n}.$$

II. Correspondirende Lösungen für das electrische Leitungsvermögen und den electrischen Leitungswiderstand.

Die Widerstandsbestimmungen wurden genau in derjenigen Weise durchgeführt, wie sie F. Kohlrausch[2]) angegeben hat. Die Resultate sind auf $\pm$ 0,3 Proc. genau. Für den electrischen Leitungswiderstand erübrigt noch die Bemerkung, dass ich solchen Lösungen noch den Namen der correspondirenden in Bezug auf diese Constante gegeben habe, bei welchen die gefundenen Werthe sich den arithmetischen Mitteln bis zu einem Minimum näherten. Es waren dieses gleichzeitig diejenigen Lösungen, welche in Bezug auf ihr Leitungsvermögen genau als correspondirende angesehen werden konnten. Lösungen, welche absolut gleichzeitig für Widerstand und Leitungsfähigkeit correspondiren, müssen,

1) C. Bender, l. c. p. 196.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 660. 1880.

wie sich leicht nachweisen lässt, vollständig gleichen Widerstand besitzen, was bei den von mir gefundenen Lösungen nicht der Fall ist. Hierauf hat übrigens auch schon S. Arrhenius[1]) aufmerksam gemacht.

1. NaCl- und LiCl-Lösungen.

$NaCl_{\mu=4} + LiCl_{\mu=x}$.

x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^{3}$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^{3}$
	(1109)	(1218)		(611)	(1639)
1	731	1368	4	607	1648
	(767)	(1418)		(592)	(1681)
2	671	1491	5	589	1699
	(658)	(1555)		(589)	(1687)
3	629	1590	6	577	1734

$NaCl_{\mu=2} + LiCl_{\mu=x}$.

	(1259)	(903)		(760)	(1325)
1	1073	932	4	717	1394
	(916)	(1103)		(740)	(1367)
2	889	1125	5	672	1487
	(807)	(1241)			
3	786	1273			

Die eingeklammerten Zahlen, welche die arithmetischen Mittel aus den Constanten der Einzellösungen bedeuten, sind in vorstehenden Tabellen durch Verbindung meiner Werthe für $NaCl_{\mu=4}$ und $NaCl_{\mu=2}$[2]) mit den von F. Kohlrausch[3]) bestimmten Werthen für LiCl-Lösungen berechnet.

Während die erste Tabelle es unbestimmt lässt, ob die Curven $\frac{(w_{18})}{w_{18}}$ und $\frac{(k_{18})}{k_{18}}$ sich bei $\mu = 4$ oder $\mu = 5$ am nächsten kommen, lässt die zweite Tabelle keinen Zweifel darüber, dass diese Curven bei $\mu = 2$ ihre grösste Annäherung zeigen.

Eine vollständige Berührung der entsprechenden Curven findet nicht statt.

Es erscheinen daher NaCl- und LiCl-Lösungen, welche das Molecülzahlverhältniss 1:1 besitzen, als correspondirende in Bezug auf das electrische Leitungsvermögen und den electrischen Leitungswiderstand.

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. **30**. p. 76. 1887.
2) C. Bender, l. c. p. 199.
3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 148. 1879.

2. Salmiaklösungen mit Clornatriumlösungen.

$NH_4Cl = 53{,}5$.

μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^5$	μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^5$
0,5	2094	478	2,5	463	2161
1	1078	928	3	392	2552
1,5	743	1346	4	314	3184
2	567	1764	5	266	3759

$NaCl_{\mu=2} + NH_4Cl_{\mu=x}$.

x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^5$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^5$
	(950)	(1072)		(607)	(1885)
1	911	1098	3	544	1840
	(783)	(1282)		(568)	(2200)
1,5	778	1286	4	458	2183
	(695)	(1491)		(544)	(2488)
2	676	1479	5	396	2524
	(643)	(1689)			
2,5	604	1656			

$NaCl_{\mu=4} + NH_4Cl_{\mu=x}$. Fig. 17.

	(801)	(1386)		(419)	(2515)
1	641	1564	4	404	2477
	(546)	(1805)		(395)	(2802)
2	530	1888	5	364	2748
	(458)	(2199)			
3	456	2195			

$NaCl_{\mu=3} + NH_4Cl_{\mu=x}$.

	(854)	(1261)		(519)	(2073)
1	735	1363	3	484	2065
	(598)	(1679)		(471)	(2389)
2	582	1717	4	420	2380
	(546)	(1876)		(447)	(2677)
2,5	531	1884	5	373	2684

Die beiden ersten Tabellen nebst der Fig. 17 lassen aufs deutlichste erkennen, dass die correspondirenden Lösungen dieser Gruppe in dem Molecülzahlverhältniss $4(NaCl) : 3(NH_4Cl)$ zu einander stehen. Die dritte Tabelle steht unter Berücksichtigung der möglichen Fehlergrenzen damit nicht im Widerspruch, eignet sich jedoch zur Fixirung dieses Verhältnisses wenig, da die Curven k_{18} sich unter sehr spitzen Winkeln schneiden, und die Curve der berechneten Mittelwerthe an die Curve der gefundenen Werthe sich sehr eng anschmiegt.

Bemerkenswerth ist, dass die k_{18} Curven der Tabelle ($NaCl_{\mu=2} + NH_4Cl_{\mu=x}$) sich zweimal schneiden. Ebenso diejenigen, welche der dritten Tabelle entsprechen. Bei der Gruppe Chlorkalium-Chlorbarium werden wir dieser Thatsache wiederholt begegnen. Für die correspondirenden Lösungen kommen jedoch nur diejenigen Schnittpunkte in Betracht, bei welchen gleichzeitig ein Annähern der w_{18} Curven bis zu einem Minimum stattfindet.

Das obige Molecülzahlverhältniss 4 : 3 für NaCl, NH_4Cl bedingt, dass für KCl-, NH_4Cl-Lösungen die correspondirenden Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1 : 1 zu einander stehen, was durch folgende Versuche bestätigt wird.

$KCl_{\mu\ \text{Mol.}} + NH_4Cl_{\mu\ \text{Mol.}}$

μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
	(575)	(1752)
2	572	1749
	(398)	(2518)
3	399	2507

3. Chlorbariumlösungen mit Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen.

$\frac{1}{2}(BaCl_2)$.

μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 18^8$	μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
0,5	2774	361	2	897	1115
1	1527	655	2,5	767	1296
1,5	1106	904	3	692	1445

$KCl_{\mu=1} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
	(1933)	(639)		(995)	(1016)
0,5	1576	635	2	958	1037
	(1310)	(786)		(930)	(1106)
1	1293	774	2,5	—	—
	(1099)	(910)		(892)	(1181)
1,5	1087	920	3	799	1252

$KCl_{\mu=1,5} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$
	(1754)	(862)		(816)	(1239)
0,5	—	—	2	813	1231
	(1131)	(1009)		(751)	(1329)
1	1016	984	2,5	750	1334
	(920)	(1130)		(713)	(1404)
1,5	904	1107	3	695	1439

$KCl_{\mu=2} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

	(1674)	(1051)		(736)	(1428)
0,5	—	—	2	721	1387
	(1051)	(1198)		(671)	(1519)
1	853	1172	2,5	668	1498
	(840)	(1333)		(633)	(1593)
1,5	782	1278	3	622	1607

$KCl_{\mu=2,5} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

	(1625)	(1234)		(686)	(1611)
0,5	802	1247	2	633	1580
	(1001)	(1381)		(621)	(1701)
1	729	1371	2,5	597	1674
	(791)	(1500)		(584)	(1776)
1,5	675	1483	3	569	1758

$KCl_{\mu=3} + \frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$.

	(1589)	(1428)		(585)	(1890)
0,5	692	1446	2,5	548	1824
	(965)	(1570)		(548)	(1965)
1	642	1558	3	527	1898
	(755)	(1694)		—	—
1,5	—	—	3,5	—	—
	(650)	(1800)		—	—
2	575	1741	4	491	2039 [1]

Sämmtliche fünf vorhergehende Tabellen deuten darauf hin, dass correspondirende KCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 3 : 4 zu einander stehen.

Die Richtigkeit dieses geht gleichzeitig aus nachfolgenden Tabellen hervor, in welchen die experimentellen Resultate für die Gruppe NaCl, $\frac{1}{2}(BaCl_2)$ niedergelegt sind.

1) Da eine Lösung der Concentration $\frac{1}{2}(BaCl_2)_{4\ Mol.}$ die Grenze der Löslichkeit dieses Salzes bei 15° C. überschreitet, so wurde die Mischung aus 3 g Molecülen festem KCl und 4 g Molecülen festem $\frac{1}{2}(BaCl_2)$ bei 15° C. in 1000 ccm Wasser gelöst.

$NaCl_{\mu=1}$ + $\frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$	$NaCl_{\mu=2}$ + $\frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$	$NaCl_{\mu=3}$ + $\frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=x}$

Fig. 18.

x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^6$	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^6$	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^6$
	(1476)	(678)	(1175)	(936)	(1078)	(1125)
1	1475	678	1049	954	846	1182
	(1161)	(908)	(860)	(1166)	(763)	(1354)
2	1078	928	862	1161	734	1336
	(1059)	(1074)	(758)	(1331)	(660)	(1519)
3	871	1149	741	1349	658	1519

woraus auf das unzweideutigste hervorgeht, dass correspondirende NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1 : 1 zu einander stehen.

Hiernach liess sich erwarten, dass der electrische Leitungswiderstand und das Leitungsvermögen von Mischungen, welche $NaCl_{\mu=2}$; $\frac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=2}$ und $KCl_{\mu=1,5}$ in beliebigen Volumenverhältnissen enthalten, mit dem arithmetischen Mittel aus den einzelnen Lösungen übereinstimmen. Der Versuch bestätigte dieses.

	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^6$
1 Vol. $NaCl_{\mu=2}$		
1 „ $(\frac{1}{2}BaCl_2)_{\mu=2}$	(818)	(1231)
1 „ $KCl_{\mu=1,5}$	821	1217
2 „ $NaCl_{\mu=2}$		
1 „ $(\frac{1}{2}BaCl_2)_{\mu=2}$	(819)	(1228)
1 „ $KCl_{\mu=1,5}$	825	1212

Wir gelangen zu dem Gesammtresultat:

1) In Bezug auf electrischen Leitungswiderstand und electrisches Leitungsvermögen correspondiren untereinander:

$$NaCl_{\mu=n\,\text{Mol.}};\quad LiCl_{\mu=n\,\text{Mol.}};\quad \tfrac{1}{2}(BaCl_2)_{\mu=n\,\text{Mol.}};$$
$$KCl_{\mu=\frac{3}{4}n\,\text{Mol.}};\quad NH_4Cl_{\mu=\frac{3}{4}n\,\text{Mol.}}$$

2) Der Leitungswiderstand der Mischung zweier Salzlösungen ist fast stets kleiner als das arithmetische Mittel des Leitungswiderstandes der Einzellösungen. Bei correspondirenden Lösungen nähern sich beide Werthe bis zu einem Minimum.

3) Ein gleich einfaches Gesetz für das Leitungsvermögen der Mischungen existirt nicht. Erwähnung verdient, dass die berechneten und gefundenen Werthe des Leitungsvermögens bei den Mischungen der NaCl- und NH_4Cl-Lösungen und der KCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen in derselben Gruppe, bei zwei sehr verschiedenen Concentrationsverhältnissen miteinander übereinstimmen.

In Bezug auf das Leitungsvermögen sind daher zwei correspondirende Lösungen dieser Gruppen vorhanden. Es zeigen jedoch nur solche die angeführten einfachen Molecülzahlverhältnisse, für welche gleichzeitig eine engste Annäherung der gefundenen Leitungswiderstände an die berechneten stattfindet.

S. Arrhenius[1]) publicirte inzwischen eine Abhandlung über das electrische Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen. Arrhenius experimentirte mit solchen Säurelösungen, deren Concentration 1 Grammäquivalent in 1 l nicht überstieg.

Meine Untersuchungen beziehen sich nun auf wässerige Salzlösungen, deren Concentration meistens 1 Grammäquivalent und darüber in 1 l ist. Beide Untersuchungen tangiren einander aus doppeltem Grunde nicht. Es muss daher auch befremden, wenn Arrhenius seine Abhandlung mit folgenden Worten schliesst:

„Aus dem Vorhergehenden dürfte einleuchten, dass ein einfaches Verhältniss zwischen den Molecularzahlen isohydrischer (correspondirender) Lösungen von Säuren nicht stattfindet, wie es Bender gefunden zu haben behauptet."

Dieses habe ich gar nicht behauptet. Arrhenius gebraucht statt des Wortes correspondirend den Ausdruck isohydrisch, „theils weil für concentrirtere Lösungen die beiden Begriffe sich nicht decken, theils weil der letztgenannte Begriff aus einer rein arithmetischen Relation (nicht-physikalischen) definirt ist."

Arrhenius nennt „solche Lösungen zweier verschiedener Körper isohydrisch, bei deren Mischung das jedem Körper

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. **30.** p. 51. 1887.

zugehörige Lösungswasser auch bei demselben verbleibt".[1]) Zur Aufsuchung solcher isohydrischer Lösungen dient ihm die electrische Leitungsfähigkeit. Welche Alleinberechtigung gerade diese physikalische Constante besitzen soll, ist unerfindlich. Fragt man aber bei einer anderen Constante an, so gibt diese unter Umständen wieder ganz andere Concentrationsverhältnisse zweier Lösungen, welche ebenfalls als isohydrische zu bezeichnen wären. Welchen Werth soll man aber dem Eigenschaftswort „isohydrisch" beilegen, wenn selbst das electrische Leitungsvermögen hierauf manchmal keine eindeutige Antwort gibt. Speciell erinnere ich hier an die Gruppen NaCl, NH_4Cl und $KCl\frac{1}{2}(BaCl_2)$ der vorstehenden Abhandlung. Ob Arrhenius hierauf abzielt, wenn er (wie oben) sagt, „dass für concentrirtere Lösungen sich die beiden Begriffe correspondirend und isohydrisch nicht decken," lässt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen. Die von mir gewählte Bezeichnungsweise ist weit allgemeiner und bindet sich an keine bestimmte Hypothese. Sie gilt für jede physikalische Constante. Die „rein arithmetische Relation", welche auch Arrhenius nicht entbehren kann, ist mir das Hülfsmittel, welches ich nur deshalb in die Definition mit aufnahm, weil nach den vorgelegenen experimentellen Untersuchungen eine über allen Zweifel erhabene Hypothese des Vorganges beim Mischen inactiver Flüssigkeiten (speciell wässeriger Salzlösungen) einstweilen sich nicht aufstellen liess.

Speyer, im Mai 1887.

---

1) Arrhenius, l. c. p. 54.

IX. *Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroëlectricität; von Eduard Riecke.*

(Aus den Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 7, 1887; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 1.)

In der Sitzung vom 1. August 1885 habe ich der Kgl. Ges. der Wiss. eine Abhandlung „Ueber die Pyroëlectricität des Turmalins“[1]) vorgelegt; dieselbe beschäftigt sich mit der Auffindung der quantitativen Beziehungen, welche zwischen der pyroëlectrischen Ladung des Turmalins, der Temperatur der Erhitzung, der durch die Ausstrahlung bedingten Temperaturabnahme, der electrischen Leitungsfähigkeit seiner Oberfläche bestehen. Ich habe in dieser Arbeit eine Theorie der pyroëlectrischen Erregung gegeben auf Grund der Annahme, dass die Molecüle des Turmalins in der Richtung seiner Axe eine permanente Polarität besitzen, sowie dass der Oberfläche desselben eine gewisse electrische Leitungsfähigkeit zukomme. Diese letztere gibt Veranlassung zu der Bildung einer electrischen Oberflächenschicht, welche der mit der molecularen Electricität äquivalenten Oberflächenbelegung gerade entgegengesetzt ist und daher die Wirkungen der letzteren für gewöhnlich compensirt. Der durch die Beobachtungen gegebene Verlauf der pyroëlectrischen Ladung stand in der That mit den aus der angegebenen Hypothese entwickelten Gesetzen in solcher Uebereinstimmung, dass über die Möglichkeit der zu Grunde gelegten Annahme ein Zweifel nicht bestehen konnte. Ein entscheidender Beweis für die Richtigkeit derselben war aber nur dann gegeben, wenn es gelang, einen Turmalin wirklich permanent electrisch zu erhalten. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand der Versuchsreihen, welche in dem ersten Abschnitt der folgenden Abhandlung mitgetheilt sind. Durch dieselben wird bewiesen, dass der Turmalin ein

1) Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 405. Wied. Ann. 28. p. 43. 1886.

permanent electrischer Körper ist, dessen electrisches Hauptmoment in die Richtung seiner Axe fällt.

Die in dem zweiten Abschnitt enthaltenen Versuchsreihen zeigen zunächst, dass die von dem Turmalin während der Abkühlung entwickelte Electricität stets dasselbe Zeichen besitzt. Die Betrachtung der in der früheren Abhandlung gegebenen Curven, welche die zeitliche Veränderung der Ladung bei freier Abkühlung darstellten, konnte zu der Annahme führen, dass die moleculare Electricität des Turmalins selbst während der Abkühlung erst zu- und dann wieder abnehme. Werden nun die beiden Enden des Turmalins mit Stanniol bekleidet und wird die entwickelte Electricität durch Ableitung der Belege immer wieder neutralisirt, so müsste eine Wiederabnahme der molecularen Ladung durch einen Wechsel im Zeichen der abgeleiteten Electricität sich verrathen; tritt ein solcher Wechsel nicht ein, so folgt daraus, dass die Entwickelung der molecularen Electricität während der Abkühlung stets in demselben Sinne fortschreitet.

Im dritten Abschnitte werden die im Vorhergehenden erwähnten Beobachtungen benutzt zu einer Prüfung des Gesetzes, welches in der früheren Abhandlung für die Entwickelung der Pyroëlectricität bei vollkommen isolirender Oberfläche des Turmalins aufgestellt war.

Den Schluss bildet eine Zusammenstellung der bei den verschiedenen untersuchten Turmalinen beobachteten Ladungen.

I. Wenn ein Turmalin in einem Trockenkasten während mehrerer Stunden erhitzt worden ist, so erweist sich derselbe unmittelbar nach dem Herausnehmen stets unelectrisch. Will man die bei der Abkühlung hervortretende Polarität permanent erhalten, so muss man den Turmalin nach der Entfernung aus dem Trockenkasten in einen Raum versetzen, in welchem die Bildung einer leitenden Oberflächenschicht verhindert wird. Bis zu einem genügenden Grade ist dies der Fall unter der Glocke einer Luftpumpe, wenn die in derselben enthaltene Luft gut getrocknet, von Staub befreit

worden ist, und wenn eine schwache Verdünnung unter derselben hergestellt wird. Die benutzte Glocke hatte oben eine Oeffnung mit ebenem Rande, welche durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschlossen werden konnte. An diese Platte war in excentrischer Stellung eine Schellacksäule angekittet, welche an ihrem unteren Ende mit zwei Haken versehen war. Die Turmaline wurden mit Hülfe von Coconfäden, welche um ihre Mitte und das obere Ende geschlungen waren, an diesen Haken aufgehängt, so dass sie frei in dem Raume der Glocke hingen. In dieser stand seitlich gegen die Mitte der Oeffnung verschoben ein gewöhnliches Goldblattelectroskop, dessen Divergenz einen Maassstab für die electrische Ladung des Turmalins lieferte. Die excentrische Befestigung der Schellacksäule machte es möglich, durch Drehen der Verschlussplatte den Turmalin dem Knopfe des Electroskops so weit zu nähern, dass er gerade über demselben hing, oder ihn in horizontalem Sinne um den Durchmesser der oberen Oeffnung von dem Electroskope zu entfernen. Der Raum des Recipienten wurde getrocknet durch wiederholtes Auspumpen und Zulassen von trockener Luft; ausserdem befand sich in demselben noch ein besonderes Trockengefäss, welches bei der Mehrzahl der Versuche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war; bei einigen Versuchen wurde statt dieser wasserfreie Phosphorsäure angewandt. Die Divergenz der Goldblätter wurde gemessen mit Hülfe eines ausserhalb der Glocke aufgestellten Glasmaassstabes. Die Stellen der Theilung, welche mit den Goldblättern des Electroskops zusammenfielen, wurden mit einem Fernrohr beobachtet, das in der Entfernung von einigen Metern aufgestellt war.

Die Beobachtungen beziehen sich auf sechs verschiedene Turmaline, einen von Brasilien, welcher im Folgenden mit B I bezeichnet werden möge, zwei von Elba E I und E II, einen von Snarum S I, einen von Kärnthen K, und einen von Mursinsk M I. Die Krystalle B I, E I und S I sind dieselben, welche bei der früheren Untersuchung benutzt und in der angeführten Arbeit beschrieben worden sind. Der Krystall E II hat ein Gewicht von 25,449 g und röthliche Farbe; er stellt eine strahlige Säule von einer Länge von 4 cm dar,

welche an dem einen Ende unregelmässig abgebrochen, an dem anderen von einer zur Säulenaxe senkrechten angeschliffenen Fläche begrenzt ist. Der Turmalin K hat ein Gewicht von 58,233 g, braune Farbe. Derselbe zeigt in sehr regelmässiger Ausbildung die zweite sechsseitige Säule, deren abwechselnde Kanten durch die 3 Flächen der ersten Säule abgestumpft sind. Am antilogen Ende finden sich die Flächen des Rhomboëders, wenn auch in unvollständiger Ausbildung; das analoge Ende zeigt eine muschlige Bruchfläche ziemlich senkrecht gegen die Säulenaxe. Der Turmalin M 1 hat ein Gewicht von 4,946 g, eine Länge von 1,8 cm. Er ist sammtschwarz und stellt eine Säule dar von dreieckigem Querschnitte, aber mit stark gewölbten und gestreiften Seitenflächen; das eine Ende zeigt eine Geradendfläche, das andere eine muschlige Bruchfläche.

Es mögen nun die Protocolle der mit den einzelnen Turmalinen angestellten Versuche mitgetheilt werden; in all den Fällen, in welchen eine darauf bezügliche Angabe nicht gemacht ist, wurde der Raum des Recipienten mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Die jeweilige Divergenz der Goldblätter des Electroskopes ist im Folgenden durch A bezeichnet und in Millimetern gemessen.

1. Turmalin B I.

Verstehen wir unter t_0 die Temperatur des Raumes, in welchem sich der Turmalin abkühlt, unter t_1 die Erhitzungstemperatur, so ist die Temperatur $\bar{t}$ während der Abkühlung gegeben durch:

$$(\bar{t} - t_0)/(t_1 - t_0) = e^{-0{,}15\,z}.$$

Hier bezeichnet z die Zeit, welcher die Mitteltemperatur t entspricht. Es ist somit nach der Zeit von 20^m $(\bar{t} - t_0)/(t_1 - t_0) = {}^1/_{20}$, nach Verfluss von 40^m gleich ${}^1/_{400}$. Im Mittel war bei den folgenden Versuchen $t_1 - t_0 = 88^0$; der Temperaturüberschuss des Turmalins über die Temperatur des umgebenden Raumes reducirte sich somit in 20^m auf $4{,}40^0$. in 30^m auf $0{,}22^0$.

1. Versuch.

11. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 106°.

$11^h\,25^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	$12^h\,5^m$	12. 45.	3. 40.	4. 47.	7. 55.
A	21	21	19	18	17,5

12. Februar 1887. $11^h\,15^m$ $A = 8$ mm.

Luft in den Recipienten zugelassen:

$12^h\,45^m$ $A = 7{,}5$ mm.

Die Prüfung mit einem Fechner'schen Electroskop gibt beide Enden entgegengesetzt electrisch.

2. Versuch.

14. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 98°.

$12^h\,17^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	$12^h\,26^m$	12. 37.	2. 50.	3. 25.	4. 51.	6. 8.
A	17	17,3	12,8	11,8	10,6	9,6.

15. Februar 1887. $9^h\,34^m$ $A = 5{,}3$ mm.

12^h Der Turmalin aus dem Recipienten entfernt, zeigt bei der Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop starke polare Electricität.

3. Versuch.

24. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 112°.

$12^h\,17^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe $12^h\,23^m$ $A = 14{,}0$.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge:

Zeit	$12^h\,26^m$	12. 35.	2. 12.	3. 17.	4. 49.	6. 15.
A	15,7	16,4	13,9	13,0	11,7	10,9.

Das untere Ende des Turmalins wird dem Knopfe des Electroskops aus der anfänglichen Entfernung von 3 cm auf $1\,^1/_2$ cm genähert:

Zeit	$6^h\,18^m$	7. —	8. —	9. —
A	16,6	15,7	14,1	13,5.

25. Februar 1887. $9^h\,29^m$ $A = 4{,}6$ mm.

Das untere Ende des Turmalins wird dem Knopfe des Electroskops auf 1 cm genähert $A = 6{,}7$ mm.

Der Turmalin wird von dem Knopfe des Electroskops so weit als möglich entfernt $A = 1$ mm.

Luft in den Recipienten eingelassen.

$12^h\,1^m$ $A = 1$ mm bei grösster Distanz des Turmalins von dem Electroskop.

Bei Annäherung auf $^1/_2$ cm $A = 4{,}3$ mm.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt das untere Ende stark positiv, das obere stark negativ electrisch.

4. Versuch.

28. Februar 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens 107°.

$11^h\,19^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 5 Züge der Pumpe.

Entfernung des unteren Endes des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops $2^1/_2$ cm:

Zeit	$11^h\,26^m$	11. 31.	11. 36.
A	17,4	19,2	19,0.

Weitere Verdünnung durch 5 Pumpenzüge:

Zeit	$11^h\,41^m$	11.45.	1.—	2.—	3.—	4. 20.	5. 15.	6.14.	7.—	8.—	9.—
A	17,8	17,8	16,1	14,9	13,8	12,1	12,0	11,7	10,8	10,4	10,2.

1. März 1887. $9^h\,30^m$ $A = 4{,}6$, $12^h\,45^m$ $A = 3{,}3$.

Bei grösster Distanz des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops $A = 2{,}1$; bei Annäherung des unteren Endes auf $^1/_2$ cm $A = 6{,}3$.

Luft in den Recipienten zugelassen.

5^h $A = 3{,}1$ mm bei Annäherung des unteren Endes des Turmalins auf $^1/_2$ cm.

$A = 1{,}3$ mm bei grösster Entfernung desselben von dem Knopfe des Electroskops.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt das untere Ende positiv, das obere negativ electrisch.

5. Versuch.

2. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens 110°.

$11^h 45^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Entfernung des unteren Turmalinendes von dem Knopfe des Electroskops 4 cm:

Zeit	$12^h 50^m$	12. 7	1. 5.
A	8,4	10,8	9,8.

Verdünnung der Luft durch 2 Züge der Pumpe. Es bleibt $A = 9{,}8$ mm:

Zeit	$2^h 0^m$	4. —	5. 37.
A	8,4	6,6	4,9.

Weitere Verdünnung durch 2 Züge der Pumpe. Es sank A auf 4,6 mm.

Annäherung des unteren Turmalinendes an den Knopf des Electroskops auf eine Entfernung von 2 cm $A = 14{,}7$ mm:

Zeit	$7^h 0^m$	8. —	9. —
A	13,4	12,1	11,5.

3. März 1887. $9^h 27^m$ $A = 1{,}2$ mm.

Annäherung des unteren Turmalinendes an den Knopf des Electroskops auf $^1/_2$ cm $A = 6{,}5$ mm.

Bei der grössten möglichen Distanz $A = 1{,}2$ mm.

Luft zu dem Recipienten zugelassen.

$12^h 28^m$ bei der grössten möglichen Entfernung $A = 1{,}1$ mm.

Bei Annäherung $A = 3{,}9$ mm.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab das untere Ende stark positiv, das obere stark negativ electrisch.

Die Resultate der 5 Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; innerhalb jeder einzelnen Reihe sind die Ausschläge A auf gleiche Entfernung des Turmalins von dem Electroskope reducirt. Die Bestimmung der Werthe von A für übereinstimmende Zeiten erfolgte mit Hülfe der Curven, durch welche die beobachteten zusammengehörigen Werthe der Zeit und der Divergenz A dargestellt werden. Die Zeit ist gerechnet von dem Momente der Herausnahme des Turmalins aus dem Trockenkasten an und ist in Stunden angegeben:

Zeit			*A*			Zeit			*A*		
0,2	21,3	17,5	24,0	—	28,7	6	17,9	9,5	16,5	12,0	14,5
0,4	21,8	17,1	25,0	17,8	33,1	8	17,6	—	14,3	11,1	12,6
1	21,2	16,0	23,3	17,0	31,1	10	—	—	—	10,3	10,8
2	20,5	13,9	21,0	16,0	26,3	20	—	5,5	6,0	5,0	—
4	19,1	11,0	18,3	14,0	20,2	24	7,6	—	—	3,6	—

2. Turmalin E I.

Die Abkühlungstemperatur ist bei diesem Turmalin bestimmt durch die Formel:

$$(t - t_0)/(t_1 - t_0) = e^{-0{,}097\,z}.$$

Der Temperaturüberschuss des Turmalins über die Temperatur seiner Umgebung sinkt hiernach in 30 Min. auf $^1/_{20}$, in 1 Stunde auf 0,003 des anfänglichen Werthes. Nun beträgt bei den folgenden Versuchen der Temperaturüberschuss zu Anfang 97°, er sinkt also in 30 Min. auf 4,4°, in 1 Stunde auf 0,3°.

1. Versuch.

9. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 104°.

$4^h\,45^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe.

10. Februar 1887. $9^h\,30^m$ Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt. Entfernung des unteren Endes von dem Knopf 0,3 cm $A = 11{,}4$ mm.

Luft in den Recipienten zugelassen. 12^h $A = 7{,}2$ mm.

2. Versuch.

23. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 111°.

$5^h\,46^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 4 Züge der Pumpe.

$5^h\,55^m$ $A = 13{,}3$.

Weitere Verdünnung durch 2 Pumpenzüge:

Zeit	$6^h\,1^m$	6. 6.	6. 17.	7. —	8. —	9. —
A	11,1	12,8	14,0	13,6	11,6	10,6.

24. Februar 1887. $9^h\,30^m$ $A = 1{,}9$.

Unteres Ende des Turmalins über dem Knopfe des Electroskops; Entfernung 1 cm.

Turmalin von dem Knopfe des Electroskops durch Drehen der Verschlussplatte möglichst weit entfernt $A = 1{,}1$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

$12^h\,30^m$ Turmalin in der grössten Entfernung von dem Knopfe des Electroskops $A = 1{,}1$.

Turmalin über den Knopf desselben gestellt $A = 1{,}9$.

Der Turmalin wurde hierauf aus dem Recipienten herausgenommen und dem Knopfe eines anderen Electroskops bis auf eine Entfernung von wenigen Millimetern genähert, es ergab sich ein Ausschlag von etwa 10 mm. Das untere Ende des Turmalins war positiv electrisch.

3. Versuch.

25. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 111°.

$12^h\,10^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung durch 3 Züge der Pumpe.

$12^h\,15^m$ $A = 6{,}6$ mm.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge.

Horizontale Entfernung des unteren Endes des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops $1^1/_2$ cm:

Zeit	$12^h\,18^m$	12. 25.	3. 34.	5. 6.	6. 8.
A	7,0	7,2	6,7	6,1	6,5.

Annäherung des Turmalins an das Electroskop bis auf eine horizontale Entfernung von $^1/_2$ cm.

Zeit	$6^h\,14^m$	7. —	8. —	9. —
A	9,4	9,1	8,8	8,5.

26. Februar 1886. $9^h\,10^m$ $A = 2{,}5$.

Turmalin von dem Electroskop möglichst weit entfernt $A = 1{,}1$.

Genähert, sodass der Turmalin noch etwas über dem Knopfe des Electroskops stand $A = 4{,}8$ mm.

Luft in den Recipienten eingelassen.

Bei grösster Entfernung des Turmalins von dem Electroskop $A = 1{,}1$.

$12^h\,10^m$ Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 5{,}2$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am unteren Ende positive Electricität.

4. Versuch.

1. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens 118,5°.

$5^h\ 6^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 6 Züge der Pumpe.

$5^h\ 18^m$ $A = 12{,}6$.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge $A = 7{,}5$.

Zeit	$6^h\ 14^m$	7. 28.	9. —
A	8,3	7,4	6,8.

2. März 1887. $9^h\ 16^m$ $A = 1{,}0$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 3{,}0$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

Turmalin in grösster Entfernung von dem Electroskop.

$11^h\ 38^m$ $A = 0{,}7$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 2{,}0$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am unteren Ende positive, am oberen negative Electricität.

5. Versuch.

3. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure. Die Luft in demselben nicht verdünnt.

Temperatur des Trockenkastens 124,5°.

$12^h\ 34^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	$12^h\ 43^m$	12. 50.	3. 9.	6. 10.
A	8,2	9,3	5,0	3,2.

Turmalin halb über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 9{,}2$.

Zeit	7^h —	8. —	9. —
A	8,8	8,5	8,2.

4. März 1884. $9^h\ 35^m$ $A = 0{,}8$ mm.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 2{,}0$.

Turmalin in die grösste Entfernung von dem Electroskop gebracht $A = 4{,}4$; bei der Entfernung gingen die Blätter des Electroskops erst zusammen, dann wieder auseinander.

Die Verschlussplatte wird mit dem Turmalin weggenommen und das Electroskop entladen; hierauf die Platte wieder aufgesetzt und der Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt.

$9^h\ 43^m$ $A = 8{,}1$.

Bei grösster Entfernung des Turmalins von dem Electroskop $A = 0{,}9$.

$11^h\ 52^m$ $A = 6{,}5$.

Turmalin in die grösste Entfernung von dem Electroskop gebracht $A = 0{,}5$.

$12^h\ 47^m$ $A = 5{,}4$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab am unteren Ende starke positive Electricität.

Die Resultate der Versuche 2—5 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; dabei sind nur diejenigen Beobachtungen berücksichtigt, welche nach Herstellung der bleibenden Verdünnung der Luft angestellt worden sind. Die Zeit ist von dem Augenblick der Herausnahme des Turmalins an in Stunden gerechnet. Innerhalb einer Beobachtungsreihe sind die Ausschläge auf gleiche Entfernung zwischen Turmalin und Electroskop reducirt.

Zeit	A				Zeit	A			
0,5	12,9	12,8	9,0	28,0	7	—	9,1	—	8,6
1	12,0	12,5	8,6	26,0	9	—	8,5	—	8,0
2	10,8	12,1	7,5	18,3	15	0,8	3,5	0,3	—
3	9,8	11,5	—	12,9	21	—	1,5	—	—
5	—	10,2	5,8	9,8	24	—	—	—	5,4

3. Turmalin S I.

Für die Temperatur während der Abkühlung gilt die Formel: $(t - t_0)/(t_1 - t_0) = e^{-0{,}06\,s}$.

Die Temperaturdifferenz sinkt in 50^m auf $^1/_{20}$, in $1^h\,40^m$ auf $^1/_{500}$ des anfänglichen Werthes.

15. Februar 1887. 1. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 112^0.

$3^h\ 9^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	$3^h\ 25^m$	3. 48.	5. 15.	6. 5.
A	15,9	21,8	19,2	16,8.

16. Februar 1887. Der Turmalin wird senkrecht über den Knopf des Electroskops gestellt.

$9^h 20^m$ $A = 3{,}3$.

Luft in den Recipienten eingelassen. $11^h 45^m$ ergibt die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop am analogen Ende starke negative Electricität.

16. Februar 1887. 2. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 110°.

$4^h 10^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 4 Züge der Pumpe.

$4^h 25^m$ $A = 13{,}8$.

Weitere Verdünnung durch 4 Pumpenzüge:

Zeit	$4^h 35^m$	5. 45.	9. 2.
A	18,2	20,7	14,1.

17. Februar 1887. $9^h 13^m$ $A = 3{,}3$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt; Abstand des unteren Endes von dem Knopfe 2 cm; $A = 6{,}3$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

$11^h 58^m$ $A = 3{,}0$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am analogen Ende negative Electricität.

Fassen wir die Beobachtungen in ähnlicher Weise zumen wie die früheren, so ergibt sich die Tabelle:

Zeit	0,4	1.	2	3	5	20
A	18,0	22,9	19,7	16,8		
	18,2	21,8	19,9	17,9	14,0	3.0.

4. Turmalin E II.

Die Abkühlungsconstante kann gleich 0,085 gesetzt werden, die Temperaturdifferenz sinkt dann in 40 Min. auf $^1/_{30}$, in 75 Min. auf $^1/_{500}$ des anfänglichen Werthes.

14. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 110°.

$12^h 34^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	$12^h 45^m$	2. 10.	3. 5.	5. 7.	6. 7.
A	6,2	9,5	8,0	6,4	6,0.

18. Febr. 1887. $11^h 45^m$ bei der Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop zeigt der Krystall am unteren Ende starke negative Electricität.

Aus der graphischen Darstellung der vorhergehenden Beobachtungen ergibt sich für den Gang der Ladung die Tabelle:

Zeit	0,4	1	2	4	6
A	10,0	10,4	8,7	6,8	5,9.

5. Turmalin K.

Die Abkühlungsconstante ist gleich 0,05; in 60 Min. sinkt der Temperaturüberschuss auf $^1/_{20}$, in 2 Stunden auf $^1/_{400}$ des anfänglichen Betrages.

22. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 109°.

$12^h\,36^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe.

Zeit	$12^h\,54^m$	1. —	3. 22.	4. —	5. 10	6. 16.	7. 30.
A	15,8	19,7	20,2	18,8	16,8	15,2	14,3.

23. Februar 1887. $9^h\,16^m$ $A = 3{,}0$.

In der grössten Entfernung des Turmalins von dem Electroskope $A = 1{,}4$.

Luft in den Recipienten zugelassen.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt.

$12^h\,34^m$ $A = 5{,}0$.

Bei grösster Entfernung von dem Electroskop $A = 1{,}5$. Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab an der unteren Fläche starke negative, an dem oberen antilogen Ende starke positive Electricität.

Für den zeitlichen Verlauf der Ladung ergibt sich die Tabelle:

Zeit	0,4	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	24,0
A	19,1	24,6	22,9	17,6	15,0	13,5	3,5.

6. Turmalin M I.

Setzt man die Abkühlungsconstante gleich 0,17, so ergibt sich, dass der Temperaturüberschuss in 20 Min. auf $^1/_{30}$, in 30 Min. auf $^1/_{200}$ des anfänglichen Betrages sinkt.

19. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 102°.

$11^h\,39^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	$11^h\,45^m$	11. 57.	12. 12.	12. 19.
A	2,8	2,9	1,5	1,1

Um 5 Uhr gab die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskope noch eine sehr schwache polare Ladung zu erkennen.

Zum Schluss mögen noch für die sechs untersuchten Turmaline die Zeiten, in welchen die anfänglich vorhandene Temperaturdifferenz auf den Betrag von $^1/_2{}^0$ herabsinkt zusammengestellt werden mit den grössten Zeiträumen, nach deren Verfluss die polare Ladung der Turmaline mit Hülfe des Fechner'schen Electroskops nachgewiesen wurde:

Abkühlungszeit	0,58	0,85	1,4	1,0	1,7	0,48
Zeit der Prüfung mit dem Electroskop	30	24	21	23	24	5,5.

Die Zeiten sind in Stunden angegeben.

II. Wir gehen nun über zu der zweiten Beobachtungsreihe, durch welche zunächst nachgewiesen werden sollte, dass das Zeichen der entwickelten Electricität während der ganzen Abkühlung dasselbe bleibt.

Bei diesen Versuchen wurde ein Fechner'sches Electroskop benutzt; die Zamboni'sche Säule, welche zur Ladung der Platten diente, befand sich im Inneren einer mit einem Schlitze versehenen Glasröhre. Der eine Pol derselben war zur Erde abgeleitet, der andere wurde gebildet durch eine schmale Messingplatte, welche an einer beliebigen Stelle der Säule durch den Schlitz hindurch zwischen die Platten geschoben werden konnte. Es war auf diese Weise leicht, dem Electroskop die für die Ausführung der Versuche passende Empfindlichkeit zu geben. Die Platten der Säule wurden mit Hülfe eines an einem einarmigen Hebel wirkenden Gewichts mit constantem Druck zusammengepresst. Von den Platten des Electroskops war die eine verbunden mit dem positiven Pole der Säule, die andere zur Erde abgeleitet.

Die zu untersuchenden Turmaline wurden an ihren Enden mit Stanniol überzogen. Wenn dieselben nach genügender Erhitzung aus dem Trockenkasten herausgenommen waren, so wurde das negativ electrische Ende mit dem Knopfe des Electroskops in leitende Verbindung gebracht, während das andere nach der Erde abgeleitet wurde. Dies geschah

bei dem zweiten und dritten der im Folgenden angeführten Versuche so, dass das untere negative Ende des Turmalins direct an den Knopf des Electroskops angelegt wurde, während das andere von der Klemme eines mit der Gasleitung durch einen Draht verbundenen Messingstatives gehalten war. Bei den Versuchen 4, 5, 6, 10 und 12 wurde das untere Ende des Turmalins mit einem Drahte verbunden, welcher, in der Verlängerung der Axe liegend, an seinem Ende eine kleine Schale von Messing trug; das obere Ende des Turmalins wurde mit einer Messingzange gefasst und der Turmalin mit dieser an dem Stativ befestigt. Die an dem Ende des Drahtes befindliche Messingschale wurde durch Herabschieben der Stativklammer federnd gegen den Knopf des Electroskops gedrückt. Bei den übrigen Versuchen war das obere Ende der Krystalle mit Spiraldrähten verbunden, welche oben hakenförmig umgebogen waren. Mit den Haken wurden die Krystalle an den Arm des Stativs gehängt, während die an den unteren Enden befindlichen Messingschalen sich infolge der Dehnung des Drahtes auf den Knopf des Electroskops aufsetzten.

Es wurde zunächst bestätigt, dass bei der Abkühlung der erhitzten Turmaline die Ausschläge des Aluminiumblattes stets nach der Seite der positiven Electrode hin erfolgten, dass also in der That während derselben die entwickelte Electricität stets dasselbe Zeichen besitzt.

Die Empfindlichkeit des Electroskops war so regulirt, dass nach einiger Zeit das Aluminiumblatt desselben an die positive Electrode anschlug. Die in dem Blatte befindliche negative Electricität strömte dann nach der Erde ab, während dasselbe gleichzeitig eine positive Ladung annahm, welche einen schwachen Ausschlag nach der anderen Electrode hin bewirkte. Die fortschreitende Entwickelung der Electricität des sich abkühlenden Turmalins erzeugte aber sofort eine abermalige negative Ladung des Blattes, und nach einiger Zeit erfolgte ein neues Anschlagen desselben an die positive Electrode. Man sieht, dass ebenso wie bei den Beobachtungen von Gaugain die Zahl der Entladungen ein Maass für die Menge der entwickelten Electricität bildet.

Es wurden nun die Anschläge des Aluminiumblattes an die positive Electrode gezählt und die Zeiten beobachtet, zu welchen dieselben erfolgten.

Die Beobachtungen beziehen sich auf 13 Krystalle, von welchen 6 aus Brasilien B I—B VI, 1 aus Elba E III, 1 aus Snarum S II, 5 von Mursinsk stammen. Von den letzteren sind M Ia und M Ib Bruchstücke des Krystalls M I, welcher schon bei den vorhergehenden Versuchen benutzt worden ist.

Es mögen zunächst die Gewichte und Längen der Krystalle zusammengestellt werden.

Turmalin		B I	B II	B III	B IV	B V	B VI	E III
Gewicht,	g	6,473	8,259	3,873	4,370	3,773	2,260	1,380
Länge,	cm	4,26	4,39	2,87	2,85	2,20	1,66	1,65

Turmalin		S II	M Ia	M Ib	M II	M III	M IV
Gewicht,	g	21,348	2,782	2,164	4,107	3,561	2,995
Länge,	cm	5,23	1,60	1,25	1,65	1,71	1,18

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt; dabei bezeichnet e die Anzahl der Anschläge des Aluminiumblattes an die positive Electrode, z die Zeit in Minuten, T die Temperatur, bis zu welcher der Turmalin erhitzt worden war.

$T = 101^0$. Turmalin B I.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
z	0,52	0,72	0,92	1,13	1,26	1,59	1,84	2,09	2,37	2,67	2,98	3,32	3,68

e	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
z	4,10	4,52	5,00	5,55	6,16	6,89	7,75	8,81	10,17	12,07	14,99	21,56

Turmalin B II.

Beobachtungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	104		0,50	0,65	0,82	1,02	1,22	1,40	1,60	1,80	2,00	2,21	2,44
3	104	z		0,82	0,97	1,17	1,37	1,52	1,70	1,99	2,18	2,40	2,63
4	101		0,52	0,67	0,82	0,97	1,11	1,25	1,39	1,53	1,68	1,83	2,03

		e	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
2	104		2,67	2,92	3,16	3,42	3,70	4,00	4,33	4,69	5,07	5,45	5,90
3	104	z	2,85	3,10	3,31	3,62	3,91	4,23	4,55	4,90	5,27	5,82	6,12
4	101		2,22	2,40	2,60	2,82	3,03	3,27	3,51	3,69	4,10	4,42	4,78

		e	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
2	104		6,38	6,93	7,53	8,20	8,97	9,87	10,90	12,22	13,86	16,20	20,20
3	104	z	6,61	7,15	7,74	8,43	9,18	10,00	11,06	12,34	14,04	16,19	26,92
4	101		5,17	5,64	6,17	6,77	7,45	8,24	9,18	10,42	12,09	14,57	18,69

Turmalin B III.

Beobachtungsreihe	T									
		e	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	108,5	z	0,45	0,54	0,62	0,72	0,81	0,90	1,00	1,13	1,25
6	107	z	0,43	0,52	0,60	0,70	0,80	0,94	1,06	1,19	1,33
		e	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5	108,5	z	1,43	1,58	1,73	1,92	2,11	2,32	2,55	2,82	3,11
6	107	z	1,48	1,64	1,80	1,99	2,21	2,44	2,69	2,97	3,29
		e	19	20	21	22	23	24	25	26	
5	108,5	z	3,46	3,87	4,36	4,98	5,82	7,02	9,05	13,60	
6	107	z	3,67	4,01	4,60	5,23	6,10	7,34	9,67	14,75	

Turmalin B IV.

Beobachtungsreihe	T									
		e	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	106,5	z	—	0,38	0,47	0,57	0,67	0,78	0,90	1,02	—
8	104 5	z	0,33	0,41	0,49	0,58	0,68	0,79	0,90	1,02	1,15
		e	10	11	12	13	14	15	16	17	18
7	106,5	z	1,30	1,47	1,63	1,82	2,02	2,22	2,47	2,74	3,04
8	104,5	z	1,29	1,44	1,59	1,76	1,95	2,17	2,40	2,67	2,97
		e	19	20	21	22	23	24	25	26	27
7	106,5	z	3,37	3,75	4,20	4,75	5,39	6,25	7,38	9,20	13,64
8	104,5	z	3,32	3,73	4,22	4,82	5,61	6,79	8,68	—	—

$T = 104{,}5^0$. Turmalin B V.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
z	0,33	0,40	0,49	0,58	0,68	0,79	0,94	1,07	1,20	1,35	1,50	1,64	1,82
e	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
z	2,01	2,22	2,46	2,73	3,04	3,40	3,84	4,60	5,14	6,19	8,67	12,80	

$T = 111^0$. Turmalin B VI.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
z		0,43	0,50	0,57	0,65	0,75	0,85	0,97	1,10	1,22	1,37	1,53
e	13	14	15	16	17	18	19	20	21			
z	1,72	1,92	2,15	2,43	2,87	3,32	3,97	5,03	7,17			

$T = 104^0$. Turmalin E III.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z	0,47	0,62	0,80	0,98	1,19	1,43	1,70	2,02	2,37	2,82
e	11	12	13	14	15					
z	3,34	4,08	5,15	7,28	15,47					

$T = 107^0$. Turmalin S II.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z	1,58	2,50	3,30	4,05	4,76	5,47	6,14	6,89	7,60	8,37
e	11	12	13	14	15	16	17	18		
z	9,12	9,97	10,84	11,84	12,90	14,12	15,59	18,25		

Turmalin M Ia.

Beobachtungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7
13	107	z	0,35	0,60	0,90	1,21	1,55	1,93	2,32
14	102		0,31	0,53	0,80	1,12	1,45	1,83	2,25

		e	8	9	10	11	12	13	14
13	107	z	2,74	3,21	3,75	4,45	5,28	6,38	8,32
14	102		2,70	3,20	3,80	4,52	5,43	6,73	9,03

$T = 101^0$. Turmalin M Ib.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
z	0,42	0,55	0,68	0,82	0,97	1,13	1,29	1,47	1,65	1,85	2,06	2,28	2,52

e	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
z	2,78	3,05	3,36	3,70	4,10	4,56	5,08	5,71	6,50	7,52	9,02	11,65

Turmalin M II.

Beobachtungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	107	z	0,47	0,59	0,71	0,83	0,95	1,09	1,21	1,35	1,49	1,63	1,77
17	101		0,47	0,59	0,72	0,85	0,99	1,12	1,25	1,40	1,55	1,70	1,85

		e	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
16	107	z	1,92	2,08	2,25	2,42	2,59	2,77	2,95	3,14	3,35	3,56	3,78
17	101		2,02	2,18	2,35	2,54	2,73	2,92	3,12	3,33	3,57	3,80	4,05

		e	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
16	107	z	4,02	4,26	4,53	4,81	5,11	5,44	5,78	6,15	6,55	7,00	7,57
17	101		4,31	4,58	4,87	5,18	5,52	5,89	6,28	6,72	7,20	7,71	8,30

		e	34	35	36	37	38	39	40	41
16	107	z	8,12	8,74	9,45	10,27	11,25	12,47	14,05	15,97
17	101		9,08	9,89	10,84	12,01	13,51	15,65	19,23	—

$T = 109{,}5^0$. Turmalin M III.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
z	0,35	0,50	0,65	0,80	0,95	1,10	1,28	1,45	1,62	1,80	1,99

e	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
z	2,19	2,40	2,62	2,85	3,09	3,33	3,60	3,88	4,21	4,55	4,92

e	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
z	5,33	5,78	6,30	6,88	7,53	8,35	9,32	10,49	12,10	14,67	19,97

$T = 107^0$. Turmalin M IV.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
z	0,27	0,43	0,58	0,74	0,91	1,10	1,26	1,43	1,64	1,84	2,05	2,27	2,51	2,75

e	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
z	3,02	3,31	3,62	3,96	4,35	4,76	5,23	5,78	6,41	7,17	8,12	9,34	11,22	14,67

III. Aus der früher von mir entwickelten Theorie der Pyroelectricität ergab sich, dass bei freier Abkühlung eines Turmalins die Ladung desselben wächst entsprechend dem Gesetze:

$$e = E(1 - e^{-as}).$$

Vorausgesetzt ist dabei, dass der Einfluss der oberflächlichen Leitung vernachlässigt werden kann. Es lässt sich annehmen, dass diese letztere Bedingung bei den vorhergehenden Versuchen in hinreichendem Maasse erfüllt ist. Dagegen ist von vornherein nicht zu übersehen, in wie weit das Gesetz der Abkühlung durch die mit dem Turmalin verbundenen Metalltheile modificirt wird. Jedenfalls war der Versuch gerechtfertigt, die vorhergehenden Beobachtungen zu der Prüfung des obigen Gesetzes zu verwenden; dabei ergab sich in der That, wenigstens für einen grossen Theil der Beobachtungen, eine vollständige Uebereinstimmung mit demselben.

Die Berechnung der Beobachtungen wurde ausgeführt mit Hülfe einer graphischen Darstellung der in den vorhergehenden Tabellen enthaltenen Werthe von e und z. Aus dieser ergab sich zunächst diejenige Electricitätsmenge, welche bei dem ersten Anschlag des Aluminiumblattes an die Electrode zur Entladung kam; mit Hülfe derselben wurde ferner die Grösse der ganzen schliesslich erreichten Ladung bestimmt. Zur Erleichterung der Rechnung wurden derselben die Werthe von e für eine Reihe von einfachen Werthen der Zeit z entnommen und mit Hülfe dieser die Constante a bestimmt. Die folgenden Tabellen enthalten die auf die angegebene Weise den Beobachtungen entnommenen Werthe von e, die daraus sich ergebenden Werthe von a und die mit dem Mittelwerth von a berechneten Werthe von e.

Turmalin.

B I. $e = 26{,}8\,\{1 - e^{-0{,}211\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.	z	a	e beob.	e ber.
1	0,219	5,3	5,1	6	0,212	19,5	19,3
2	0,213	9,3	9,2	10	0,213	23,6	23,6
3	0,217	12,7	12,6	15	0,201	25,6	25,7
4	0,213	15,6	15,3	∞	—	26,8	—

B II.

$e =$	$35{,}4\{1-e^{-0{,}188\,z}\}$			$35{,}3\{1-e^{-0{,}185\,z}\}$			$36{,}0\{1-e^{-0{,}221\,z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
1	0,180	5,8	6,1	0,164	5,3	5,9	0,210	6,8	7,1
3	0,187	5,1	5,2	0,177	14,5	5,0	0,233	18,1	17,5
5	0,190	21,7	21,6	0,186	21,3	21,3	0,234	24,9	24,1
7	0,189	26,0	25,9	0,189	25,8	25,6	0,226	28,6	28,3
9	0,189	28,8	28,9	0,187	28,8	28,6	0,223	31,2	31,1
12	0,188	31,7	31,7	0,190	31 7	3 ,5	0,219	33,4	33,5
15	0,183	33,2	33,3	0,193	33,3	33,1	0,212	34,5	34,7
20	0,197	34,7	34,6	0,195	34,6	34,4	0,212	35,5	35,6
∞	—	35,4	—	—	35,3	—	—	36,0	—

B III.

$e =$	$30{,}1\{1-e^{-0{,}378\,z}\}$			$30{,}2\{1-e^{-0{,}379\,z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
0,5	—	5,1	5,2	—	5,2	5,2
1	0,420	10,3	9,5	0,412	10,1	9,5
2	0,405	16,7	16,0	0,410	16,8	16,0
4	0,395	23,9	23,5	0,381	23,6	23,6
6	0,337	26,7	27,0	0,350	26,7	27,1
8	0,331	28,0	28,6	0,342	28,2	28,7
12	—	29,3	29,8	—	29,4	29,9
∞	—	30,1	—	—	30,2	—

B IV.

$e =$	$28{,}8\{1-e^{-0{,}373\,z}\}$			$28{,}7\{1-e^{-0{,}382\,z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
0,5	—	4,8	4,9	—	4,8	5,0
1	0,394	9,4	9,0	0,406	9,6	9,1
2	0,386	15,4	15,1	0,403	15,9	15,3
4	0,368	22,1	22,3	0,375	22,4	22,5
6	0,343	25,1	25,7	0,345	25,1	25,8
10	—	27,7	28,1	—	27,5	28,1
∞	—	28,8	—	—	28,7	—

B V. $e = 27{,}4\{1-e^{-0{,}409\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
0,5	—	4,7	5,0
1	0,417	9,3	9,2
2	0,429	15,8	15,3
4	0,412	22,1	22,1
6	0,377	24,5	25,0
10	—	26,2	26,9
∞	—	27,4	—

B VI. $e = 25{,}1\{1-e^{-0{,}525\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
0,5	—	5,4	5,8
1	0,580	10,8	10,2
2	0,580	17,4	16,3
4	0,500	21,7	22,0
6	0,440	23,3	24,0
10	—	24,7	25,0
∞	—	25,1	—

E III. $e = 16{,}5\{1 - e^{-0{,}408\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,396	5,4	5,5
2	0,428	9,5	9,2
4	0,427	13,5	13,3
8	0,381	15,7	15,8
∞	—	16,5	—

S II. $e = 21{,}0\{1 - e^{-0{,}105\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
2	—	2,8	4,0
4	0,077	5,6	7,2
8	0,092	11,0	11,0
12	0,116	15,8	15,8
16	0,135	18,6	17,1
20	—	20,0	18,4
∞	—	21,0	—

M I a. $e = 16{,}0\{1 - e^{-0{,}349\,z}\}$.

z	a	e beob.		e ber.
1	0,227	3,0	3,5	3,5
2	0,245	6,1	6,3	6,3
3	0,255	8,6	8,5	8,4
5	0,268	11,9	11,7	11,4
8	0,250	14,0	13,6	13,8
∞	—	16,0	16,0	—

M I b. $e = 28{,}0\{1 - e^{-0{,}293\,z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,286	6,9	7,1
2	0,302	12,7	12,4
3	0,305	16,8	16,4
5	0,278	21,0	21,5
7	0,297	24,5	24,4
10	0,293	26,5	26,5
∞	—	28,0	—

M II.

$e =$	$44{,}7\{1 - e^{-0{,}199\,z}\}$			$42{,}5\{1 - e^{-0{,}203\,z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
1	0,180	7,3	8,0	0,204	7,8	7,8
2	0,193	14,3	14,6	0,195	13,7	14,1
3	0,201	20,2	20,1	0,200	19,1	19,4
4	0,203	24,9	24,5	0,204	23,7	23,6
5	0,206	28,7	28,1	0,203	27,1	27,1
7	0,203	33,9	33,6	0,207	32,5	32,3
9	0,200	37,2	37,2	0,204	35,7	35,7
12	0,201	40,7	40,6	0,203	38,8	38,8
18	0,201	43,5	43,4	0,209	41,5	41,4
∞		44,7			42,5	

M III. $e = 34{,}8\{1 - e^{-0{,}221\,z}\}$

z	a	e beob.	e ber.
1	0,207	6,5	6,9
2	0,220	12,4	12,4
3	0,227	17,2	16,9
4	0,228	20,8	20,4
5	0,228	23,7	23,3
7	0,224	27,6	27,4
10	0,223	31,1	31,0
15	0,214	33,4	33,5
∞		34,8	

M IV. $e = 29{,}2\{1 - e^{-0{,}242\,z}\}$

z	a	e beob.	e ber.
1	0,214	5,6	6,2
2	0,242	11,3	11,2
3	0,249	15,4	15,1
4	0,250	18,5	18,1
6	0,250	22,8	22,4
10	0,250	26,8	26,6
∞		29,2	

Multipliciren wir die im Vorhergehenden bestimmten Maximalwerthe E der electrischen Ladungen mit den Längen der Turmaline, so repräsentiren diese Producte die electrischen Momente der Turmaline unter der Annahme, dass die ganze Ladung auf die Enden derselben concentrirt ist. Dividiren wir die Producte noch durch das Gewicht, so erhalten wir die electrischen Momente μ der Gewichtseinheit. Diese Grössen sind im Folgenden zusammengestellt mit Benutzung von Centimetern und Grammen als Einheiten:

	B I	B II	B III	B IV	B V	B VI	E III
E	26,8	35,6	30,1	28,7	27,4	25.1	16,5
μ	17,6	18,9	22,3	18,7	16,0	18,4	19,7

	S II	M Ia	M Ib	M II	M III	M IV
E	21,0	16,0	28,0	43,6	34,8	29,2
μ	5,2	9,2	16,1	17,5	16,7	11,6

Die den vorhergehenden Zahlen zu Grunde liegende electrische Einheit ist eine willkürliche. Um eine Vergleichung derselben mit absoluten Maassen zu ermöglichen, sei daran erinnert, dass sich aus den in meiner früheren Arbeit enthaltenen Resultaten für den Turmalin B I eine Endflächendichtigkeit von etwa 600 mm mg-Einheiten ergibt. Im cm-g-System würde diese Dichtigkeit 60 Einheiten betragen; ebenso gross würde dann das electrische Moment der Volumeinheit sein, und somit das electrische Moment der Gewichtseinheit etwa gleich 20 Einheiten des cm-g-Systems.

Bei der Betrachtung der für μ gefundenen Werthe fällt besonders auf die grosse Verschiedenheit der beiden Bruchstücke a und b des Turmalins M I, sowie die schwache Erregung des Turmalins S II, während bei den übrigen Turmalinen die Werthe von μ eine ziemliche Uebereinstimmung zeigen.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen ist gezeigt, dass der Turmalin als ein Körper zu betrachten ist, dessen Molecüle in der Richtung der Axe eine permanente electrische Polarisation besitzen. Man wird geneigt sein, diese Vorstellung auf die übrigen pyroëlectrischen Krystalle zu übertragen, also anzunehmen, dass die Mole-

cüle derselben mit einem im allgemeinen mehrpaarigen System electrischer Pole verbunden und gegeneinander in bestimmter Weise orientirt sind. Man wird dann weiter erwarten, dass die electrische Polarisation der Molecüle auf die physikalischen Eigenschaften der Krystalle einen gewissen Einfluss üben wird; dies wird insbesondere von den elastischen Eigenschaften derselben gelten. Diejenigen Relationen, welche sich aus der Annahme einer nach allen Richtungen gleichen Wirkung der Molecüle ergeben, können bei pyroëlectrischen Krystallen nicht erfüllt sein. Nun ist nach den Untersuchungen meines verehrten Freundes Voigt:

für Steinsalz	$b = 1{,}31 \times 10^6$,	$e = 1{,}29 \times 10^6$
für Flussspath	$b = 6{,}57 \times 10^6$,	$e = 5{,}59 \times 10^6$
für Beryll	$c_{13} = 6{,}74 \times 10^6$,	$c_{44} = 6{,}66 \times 10^6$
	$c_{11} = 2{,}8 \times c_{12}$	
für Bergkrystall	$c_{13} = 1{,}438 \times 10^6$,	$c_{44} = 5{,}823 \times 10^6$
	$c_{11} = 1{,}22 \times c_{12}$.	

Bei Abwesenheit polarer Wirkungen müssen die Beziehungen erfüllt sein:

$$b = e, \quad c_{13} = c_{44} \text{ und } c_{11} = 3c_{12}.$$

Bei Steinsalz sind hiernach polare Kräfte nicht vorhanden, bei Beryll sind dieselben relativ schwach, bei Flussspath und Bergkrystall stark. Wenn nun auch die wenigen vorliegenden Thatsachen einen allgemeinen Schluss nicht gestatten, so verdient es doch bemerkt zu werden, dass in Uebereinstimmung hiermit bei Steinsalz eine pyroëlectrische Erregung nicht beobachtet ist, während sie beim Beryll schwach, bei Flussspath und Bergkrystall verhältnissmässig stark ist.

Es möge endlich noch eine Thatsache erwähnt werden, welche wahrscheinlich all denjenigen aufgefallen ist, die sich mit der Bestäubung des Turmalins abgegeben haben, die Thatsache, dass der Staub der Oberfläche des Turmalins fest und lange anhaftet. Es ist dies wahrscheinlich eine Wirkung der Adhäsion, eingeleitet durch den Druck, mit welchem die Staubtheilchen gegen die Oberfläche des Turmalins gepresst

werden, so lange dieser electrisch wirksam ist. Ganz dasselbe Anhaften beobachtet man bei den auf einer Harztafel hergestellten Lichtenberg'schen Figuren, und es dürfte daher ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Haften des Staubes und der im Vorhergehenden betrachteten Polarisation des Turmalins nicht bestehen.

In den beigegebenen Figuren sind die für die Turmaline B I, B II, M II angestellten Beobachtungsreihen 1, 2, 4 und 17 zusammengestellt mit den für diese Beobachtungen berechneten Curven.

Göttingen, 23. März 1887.

X. *Zur Kenntniss der Entstehungsweise von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure;* *von Franz Richarz.*

Bei grosser Stromdichtigkeit und niedriger Temperatur bildet sich in verdünnter Schwefelsäure an Platinanoden bekanntlich in grosser Menge eine Sauerstoff enthaltende Substanz von stark oxydirenden Eigenschaften, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und von welcher Hr. Berthelot nachgewiesen hat[1]), dass sie in den meisten Fällen mit dem Hydrate der von ihm entdeckten Ueberschwefelsäure identisch ist. Das Anhydrid derselben, S_2O_7, hat er in reinem Zustande dargestellt durch die Einwirkung der electrischen Entladung auf Schwefligsäure- oder auf Schwefelsäureanhydrid in Sauerstoff, und seine Zusammensetzung analytisch und synthetisch völlig sicher bestimmt. Nur bei grösserer Concentration der Säure, als etwa 60 Proc., fand Berthelot neben der Ueberschwefelsäure auch Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit. In einer früheren Arbeit[2]) habe ich eingehend untersucht, in welcher Weise die Bildung der ge-

1) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) **14.** p. 345. 1878; (5) **21.** p. 181. 1880; Compt. rend. **86.** p. 71. 1878; **90.** p. 269. 1880.

2) F. Richarz, Wied. Ann. **24.** p. 183. 1885.

nannten Superoxyde und des im entwickelten Gase stets gleichzeitig auftretenden Ozon von Temperatur, Dauer des Stromschlusses, Stromdichtigkeit und Concentration der Säure abhängt. Ich fand Berthelot's Beobachtung in Bezug auf das Entstehen von H_2O_2 bei höheren Concentrationsgraden der Säure bestätigt. Um unter gleichen Verhältnissen hinreichend gleichbleibende Mengen der gebildeten Superoxyde zu erhalten, erwies es sich als nothwendig, beide als Electroden dienende Platindrähte, nicht getrennt durch ein Diaphragma, übereinander in einer Glasröhre anzubringen; bei Trennung derselben durch eine poröse Scheidewand oder Anbringung in den beiden Schenkeln eines U-Rohres machten es die electrolytische Wanderung der Schwefelsäure und die electrische Osmose unmöglich, die wesentlichen Bedingungen, deren Einfluss gerade ermittelt werden sollte, nach Willkür constant zu halten oder zu verändern. Obwohl es also bei der Form meines Gefässes von vornherein zweifelhaft sein konnte, an welcher Electrode die nachweisbaren Superoxyde entstanden waren, nahm ich als selbstverständlich an, dass dieselben von der Anode herrühren; und dass ich dies auch in Bezug auf das Wasserstoffsuperoxyd gethan habe, hat Hr. M. Traube mir kürzlich zum Vorwurf gemacht.[1])

Die früher allgemein angenommene Ansicht war, dass Wasserstoffsuperoxyd ausschliesslich durch Oxydation von Wasser entstehe; dass es auch durch Reduction molecularen Sauerstoffes nach der Formel:

$$2H + O_2 = H_2O_2$$

entstehen kann und entsteht, darauf hat meines Wissens zuerst Hr. Hoppe-Seyler[2]) aufmerksam gemacht. Hr. M. Traube hat diese letztere Bildungsweise für manche Fälle nachgewiesen; so auch für die Electrolyse, durch welche an Kathoden aus edlen Metallen bei sehr schwachen Strömen H_2O_2 gebildet wird, wenn auf irgend eine Weise Sauerstoffmolecüle zugeführt werden, sei es vom positiven Pole her bei nicht getrennten Electroden, sei es durch Einblasen von atmosphärischer Luft. Dass bei sehr geringen electromoto-

1) M. Traube, Chem. Ber. **19.** p. 1111. 1886.

2) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **2.** p. 25. 1878/1879.

rischen Kräften, welche eine sichtbare Wasserzersetzung hervorzubringen nicht im Stande sind, in lufthaltigem, angesäuertem Wasser der gelöste Sauerstoff an der Kathode reducirt wird, hat schon Hr. H. v. Helmholtz angenommen und durch diesen Vorgang erklärt, dass auch bei so geringen electromotorischen Kräften in sauerstoffhaltiger Flüssigkeit dauernde, sehr schwache Ströme, „Convectionsströme", unterhalten werden können.[1]) Als Produkt jener Reduction nahm Hr. v. Helmholtz Wasser an; nach den Untersuchungen des Hrn. Traube dürfte es aber wahrscheinlich sein, dass dasselbe Wasserstoffsuperoxyd ist; bei der Bildung von Wasser muss man Trennung der beiden ein Molecül bildenden Sauerstoffatome annehmen, welche für die Bildung von H_2O_2 wegfällt. In Analogie mit den an den angeführten Stellen entwickelten Anschauungen würde man sich zu denken haben, dass electrisch neutraler Sauerstoff $O \rightleftharpoons \cdot + O$, dessen Atome gleiche, aber entgegengesetzte Ladungen haben, bei geringer Stromdichtigkeit die Kathode berühren kann, ohne jedoch von ihr angezogen zu werden, und an sie eine positive Ladungseinheit abgibt, eine negative erhält und sich dann mit zwei positiv geladenen Wasserstoffatomen zu Wasserstoffsuperoxyd:

$$H + \cdot - O - \cdot + O - \cdot + H \quad \text{verbindet.}$$

Auf die von ihm nachgewiesene Bildungsweise führt Hr. Traube nun auch das von mir beobachtete Wasserstoffsuperoxyd zurück, indem er annimmt, dass der nöthige Sauerstoff von der Anode herüber diffundirt sei. Hr. Berthelot und ich fanden nun aber H_2O_2 nur bei Flüssigkeiten, welche mehr als 60 Proc. Säure enthielten; ferner war nicht nur meine Anode, sondern auch meine Kathode ein dünner Platindraht, damit die Reduction der gebildeten Ueberschwefelsäure möglichst gering sei, sodass also die Stromdichtigkeit auch an der Kathode sehr gross war; Hr. Traube aber fand an derselben nur bei sehr verdünnter Säure und geringer Stromdichtigkeit H_2O_2; deshalb erschien es mir von vornherein als unwahrscheinlich, dass der gegen mich gerichtete

1) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. **150.** p. 483. 1873; Wied. Ann. **11.** p. 737. 1880; Wissenschaftl. Abhandl. **1.** p. 830; 917.

Vorwurf gerechtfertigt sei. Auch die Versuche von Hrn. Berthelot, bei welchen die Electroden durch eine poröse Thonzelle geschieden waren, konnten eine Sicherheit über die Herkunft des H_2O_2 nicht liefern; da Berthelot immer nur die den positiven Pol umgebende Flüssigkeit untersucht hat, war es nicht ausgeschlossen, dass das H_2O_2 an der Kathode gebildet und zur Anode nur durch Diffusion gelangt sei. Um daher eine völlige Entscheidung zu gewinnen, habe ich neue Versuche über diesen Punkt angestellt.

In chemischer Hinsicht kam es darauf an, H_2O_2 nachzuweisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von S_2O_7 und viel Schwefelsäure. Ausgeschlossen sind, als sowohl durch H_2O_2 wie durch S_2O_7 eintretend die Bläuung von Jodkaliumstärke, die Entfärbung von Indigosulfosäure und die so ausserordentlich empfindliche Tetramethylparaphenylendiaminreaction, welche Hr. Wurster bei seinen Untersuchungen über den activen Sauerstoff[1]) mit ausgezeichnetem Erfolg benutzt hat. In meiner früheren Arbeit habe ich mich nur der Entfärbung von übermangansaurem Kalium als Kennzeichen der Anwesenheit von H_2O_2 bedient; S_2O_7 bewirkt dieselbe nicht; einzige Bedingung ist, dass die Flüssigkeit, die man prüft, nicht mehr als etwa 50 Proc. Säure enthält, was man, wenn nöthig, also durch Wasserzusatz bewirken muss. Um auch in dieser Beziehung grössere Sicherheit zu gewinnen, sah ich mich noch nach einer anderen, unter den bezeichneten Verhältnissen ebenso empfindlichen Reaction auf H_2O_2 um. Die von Hrn. Berthelot angegebene Fällung von Calciumsuperoxyd aus Kalkwasser durch H_2O_2 erfolgt nur in alkalischer Flüssigkeit; die Neutralisirung aber macht, abgesehen von ihrer Umständlichkeit durch die nothwendige Verdünnung die Reaction unempfindlich. Eine andere Reaction, welche durch H_2O_2, nicht aber durch S_2O_7 hervorgerufen wird, ist die Bildung der hypothetischen Ueberchromsäure[2]) in einer mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumbichromat; in Aethyläther löst sich dieselbe mit intensiv blauer Farbe. Da diese Reaction durch die Anwesenheit von viel Schwefel-

1) C. Wurster, Chem. Ber. **19.** p. 3195. 1886; **20.** p. 256. 1887.

2) Vgl. Moissan, Compt. rend. **97.** p. 96. 1883.

säure gehindert wird, verliert sie für den vorliegenden Fall ganz erheblich an Empfindlichkeit. Bei einigermassen starkem Gehalte an Wasserstoffsuperoxyd wurde aber auch sie zur Controle herangezogen, und sie gelang dann stets bei Anwendung einer mittleren, jedesmal auszuprobirenden Menge der zu prüfenden Flüssigkeit, sodass man nicht zu wenig H_2O_2 und nicht zuviel H_2SO_4 zur Verwendung brachte. Von der Bichromatlösung darf immer nur sehr wenig zugesetzt werden, damit die Reaction gut gelingt. Alle diese Reagentien, auch das Kaliumpermanganat, werden an Empfindlichkeit weit übertroffen durch die Titansäure oder eines ihrer Salze, welche mit H_2O_2 einen intensiv gelb gefärbten Körper bilden, über dessen Natur in den letzten Jahren verschiedene Untersuchungen angestellt worden sind.[1]) Es sei hier nur erwähnt, dass derselbe unter eigener Entfärbung ebensoviel Kaliumpermanganat zerstört, wie das zu seiner Bildung verwendete H_2O_2. Ich verdanke der Güte des Hrn. C. Friedheim eine für meine Zwecke weitaus hinreichende Quantität der seltenen Titansäure, deren Lösung in Schwefelsäure zur Reaction verwandt wurde; ein Zusatz von einem Tropfen dieser Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit genügt zur Entscheidung. Indem ich mir durch Electrolyse 30procentiger Säure ausschliesslich Ueberschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit herstellte, überzeugte ich mich, dass diese die Gelbfärbung nicht hervorbringt; das Erscheinen derselben wird ferner durch die Gegenwart von Schwefelsäure in beliebiger Concentration durchaus nicht gestört. Die Färbung wird auch nicht hervorgebracht durch salpetrige Säure; diese entfärbt im Gegentheil, wie ich durch einen Versuch constatirt habe, die gelbe Verbindung der Titansäure und des Wasserstoffsuperoxyds; somit ist auch ausgeschlossen, dass etwa der in der Flüssigkeit gelöste atmosphärische Stickstoff oder Ammoniak an der Anode zu salpetriger Säure oxydirt die Entfärbung des Permanganats bewirke. Wie erwähnt, übertrifft die Reaction mit Titansäure die mit Kaliumpermanganat an Empfindlichkeit; die Anwesenheit von H_2O_2 habe

1) Schönn, Zeitschrift für analyt. Chem. **9.** p. 41 u. 311. 1870. Piccini, Chem. Ber. **16.** p. 1216. 1883. Weller, Chem. Ber. **15.** p. 2599. 1882.

ich aber immer nur dann als erwiesen angenommen, wenn beide Reactionen eintraten.

Die quantitative Bestimmung des H_2O_2 geschah wie früher (l. c.) durch Titriren mit Permanganatlösung von genau bekanntem Gehalt; dadurch wurde alles H_2O_2 zerstört, und der Gehalt an S_2O_7 wurde sodann in derselben Flüssigkeit bestimmt, indem eine bekannte Menge Eisenvitriollösung zugesetzt und durch Zurücktitriren mit Permanganat gemessen wurde, wieviel derselben zu Eisenoxydsulfat oxydirt war.[1]) Dass die Vornahme beider Bestimmungen nacheinander in derselben Flüssigkeit statthaft ist, ergab sich daraus, dass die Menge des gesammten disponiblen Sauerstoffs in einem gleichen Volumen der Flüssigkeit direct durch die Oxydation von Eisenvitriol bestimmt, so oft dies zur Controle geschah, stets gleich gefunden wurde der Summe des in obiger Weise einzeln nacheinander ermittelten disponiblen Sauerstoffs von H_2O_2 und S_2O_7. Die im Folgenden angegebenen Zahlen bedeuten stets, wieviel Milligramme disponiblen Sauerstoffs in 1 ccm der Flüssigkeit unter der Form von H_2O_2, resp. S_2O_7 enthalten waren; 0,01 mg konnte noch mit Sicherheit gemessen werden.

Um die Flüssigkeiten aus der Umgebung beider Electroden getrennt untersuchen zu können, wurden diese in den beiden Schenkeln eines U-Rohres von 1,5 cm innerem Durchmesser angebracht. Als positive Electrode diente ein Platindraht von 0,1 mm Dicke und 25 mm Länge; zur Zuleitung des Stromes wurde das eine Ende desselben um einen dickeren Platindraht gewickelt und dann die Berührungsstelle dieser beiden Drähte so in das Ende eines dünnen Glasröhrchens eingeschmolzen, dass nur der feine Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen konnte. Als negative Electrode war, um den Widerstand nicht unnöthig zu vermehren, ein breites Platinblech gewählt. Um die Temperatur niedrig zu halten, wie es für reichliche Entwickelung der Superoxyde erforderlich ist, wurde das Zersetzungsgefäss mit klein-

1) Die Bestimmung der S_2O_7 durch Eisenvitriol ist derjenigen durch Jodkalium vorzuziehen, weil bei letzterer die Jodabscheidung beträchtliche Zeit erfordert und während dieser auch bereits die Schwefelsäure einen Theil des KJ zersetzt. Vgl. Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode, 5. Aufl. p. 301.

gestossenem Eise dicht umgeben. Durch eine in den Stromkreis eingeschaltete Tangentenbussole wurde die Stromintensität gemessen; dieselbe betrug meist etwa ein Ampère. Zunächst wurden die früheren Resultate, dass bei Säure von weniger als 60 Proc. Gehalt am positiven Pol kein H_2O_2, aber in grosser Menge S_2O_7 gebildet wird, bestätigt gefunden. Sodann aber wurde bei mehreren Versuchen Säure von verschiedenem Gehalt an H_2SO_4 zwischen 65 und 80 Proc. benutzt, nach verschiedener Dauer des Schlusses wurde der Strom unterbrochen, 1 cbcm der Flüssigkeit entweder vom positiven oder vom negativen Pol mit der Pipette herausgenommen und untersucht. Nach kurzer Dauer des Stromschlusses, etwa 5 bis 10 Minuten, hatte sich am positiven Pol schon S_2O_7, aber kein H_2O_2 gebildet. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde aber konnten schon ganz erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd neben der Ueberschwefelsäure nachgewiesen werden, während gleichzeitig die Flüssigkeit an der Kathode durchaus keine Wirkung auf Jodkaliumstärke, Indigolösung, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Titansäure ergab. Damit ist also der sichere Nachweis geliefert, dass in der That unter den angeführten Umständen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet wird. Ich gebe nachstehend einen Theil der Zahlenreihe eines derartigen Versuches wieder; die Concentration der Säure war 76 Proc., die Intensität 0,45 Ampère. Nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes wurde ein grösserer Theil der Flüssigkeit von der Anode herausgenommen und sich selbst überlassen; die Zahlen von der vierten Reihe an zeigen, wie die spontane Zersetzung der Superoxyde verläuft:

	H_2O_2	S_2O_7	$H_2O_2 : S_2O_7$
Dauer des Stromes 5 Minuten	—	0,10	—
„ „ „ 15 „	Spur	0,30	—
„ „ „ 2 Stunden	0,50	1,57	0,3
Die sich selbst überlassene Flüssigkeit, nach 2 Tagen	0,46	0,63	0,7
„ 6 „	0,42	0,31	1,4
„ 10 „	0,40	0,13	3,1
„ 15 „	0,28	0,05	5,6
„ 20 „	0,20	0,02	10,0

Die sehr viel grössere Stabilität des H_2O_2 gegenüber S_2O_7 ist bemerkenswerth; die Berthelot'sche Beobachtung, dass das Verhältniss $H_2O_2 : S_2O_7$ bei der spontanen Zersetzung sich dem Werthe 2 nähere, habe ich in keinem Falle bestätigt gefunden. Es ist ferner ersichtlich, dass je nach der Dauer des Stromschlusses man für dasselbe Verhältniss, wie es während der Electrolyse selbst existirt, ganz verschiedene Werthe erhalten muss; die Zahlen, die ich in meiner früheren Arbeit erhielt[1]), haben daher nur für die dort angegebenen besonderen Verhältnisse Geltung. Für eine schnelle und reichliche Bildung von H_2O_2 an der Anode scheint ceteris paribus etwa 70procentige Säure am günstigsten zu sein.

Da nicht die Molecüle des Wassers selbst bei der Electrolyse zersetzt werden, und nach den sorgfältigen Untersuchungen von Hrn. Schöne[2]) auch Wasserstoffsuperoxyd kein Electrolyt ist, muss man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass dasselbe nicht durch einen primären Vorgang an der Anode gebildet wird. Auch die von Hrn. M. Traube gefundene Bildung von H_2O_2 am negativen Pole geschieht nach seinen Untersuchungen[3]) nicht unmittelbar durch die Electrolyse, sondern durch die Einwirkung des mit Wasserstoff beladenen Metalls auf den molecularen Sauerstoff. Veranlasst durch den Umstand, dass H_2O_2 erst gebildet wird, wenn die Flüssigkeit bereits S_2O_7 enthält, hat Hr. Berthelot die Ansicht ausgesprochen, dass H_2O_2 durch Electrolyse der S_2O_7 entsteht.[4]) Da ich mir hiervon keine klare Vorstellung zu bilden im Stande war, suchte ich nach einer anderen Erklärung für das Auftreten von H_2O_2 an der Anode.

Wenn man durch Electrolyse verdünnterer Schwefelsäure sich eine stark S_2O_7-haltige Flüssigkeit herstellt, so entwickelt sich in derselben spontan H_2O_2, aber ausserordentlich viel langsamer, als bei der Electrolyse stark concentrirter Säure;

1) F. Richarz, l. c. p. 206.

2) Schöne, Lieb. Ann. **197**. p. 137. 1879; G. Wiedemann, Electricität **2**. p. 527. 1883.

3) M. Traube, Chem. Ber. **15**. p. 2439. 1882.

4) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) **21**. p. 190. 1880.

während z. B. in dem Versuche von p. 918 nach zweistündigem Stromschluss sich die Anzahl Molecüle H_2O_2 zu denen von S_2O_7 verhielt wie 0,3 zu 1, wurde in 40procentiger Säure, welche ursprünglich nur S_2O_7 enthielt, erst nach neuntägigem Stehen dasselbe Verhältniss durch spontane Bildung von H_2O_2 erreicht. Diese langsame freiwillige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte sehr gut zum Studium des Einflusses verschiedener Umstände auf dieselbe benutzt werden. Das bei der Electrolyse die Flüssigkeit an der Anode sättigende Sauerstoffgas ist nicht an der Bildung von H_2O_2 betheiligt; die freiwillige Entwickelung desselben in S_2O_7-haltiger Säure ging ebenso schnell vor sich, wenn letztere sofort nach der Electrolyse unter der Luftpumpenglocke möglichst vom absorbirten Sauerstoff befreit und durch das Verweilen im Vacuum fortdauernd freigehalten wurde, wie wenn die Flüssigkeit sofort in ein fest verschlossenes Gefäss gebracht wurde. Auch die bei der Electrolyse beständig stattfindende Berührung der Ueberschwefelsäure mit der Platinelectrode ist nicht die Ursache der schnellen Entwickelung des H_2O_2; im Gegentheil entwickelt sich in Berührung mit einem Platinblech in S_2O_7-haltiger 40procentiger Säure fast gar kein H_2O_2, sowohl wenn das Platin ausgeglüht, als auch wenn es vorher mit Sauerstoff beladen war. Nebenbei werde bemerkt, dass bei dem ausgeglühten Blech die katalytische Zerstörung der Ueberschwefelsäure sehr viel schneller vor sich ging als bei dem mit Sauerstoff beladenen; es kann dies aber darauf beruhen, dass der Sauerstoff der S_2O_7 zur Oxydation der auf dem Platin verdichteten Flammengase verzehrt wird. Es darf somit weder das von der Flüssigkeit absorbirte Sauerstoffgas, noch die Berührung mit dem Platin zur Erklärung der schnellen Bildung von H_2O_2 bei der Electrolyse stark concentrirter Schwefelsäure herangezogen werden. Es blieb nur noch übrig, anzunehmen, dass dieselbe spontane Bildung von H_2O_2 aus S_2O_7 ohne Mitwirkung anderer Einflüsse, wie sie bei geringer Concentration sehr langsam vor sich geht, bei höherer Concentration mit grosser Schnelligkeit eintrete. Um dies zu entscheiden, musste ich mir stark concentrirte Säure herstellen, welche

anfänglich einen nicht zu geringen Gehalt an S_2O_7, aber keinen an H_2O_2 besass. Unmittelbar durch Electrolyse war dies nicht möglich, da ja bald nach dem Auftreten von S_2O_7 bei derselben auch schon H_2O_2 erscheint; ich erreichte es aber in folgender Weise. Wieder wurde 40procentige Säure, welche Concentration nach meinen früheren Untersuchungen für die Bildung von S_2O_7 am günstigsten ist, durch Electrolyse stark überschwefelsäurehaltig gemacht. Nachdem die gänzliche Abwesenheit von H_2O_2 constatirt war, wurde diese Flüssigkeit, vorher gekühlt, durch sehr langsamen Zusatz von ebenfalls vorher gut abgekühlter concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren auf ca. 70 Proc. Säuregehalt gebracht. Unmittelbar nach dem Mischen enthielt die Flüssigkeit noch kein H_2O_2; aber sofort nach demselben begann eine rapide Entwickelung desselben, welche ebenso schnell verlief, wie bei der Electrolyse ca. 70procentiger Säure. Die freiwillige Zersetzung macht natürlich nach einiger Zeit die Menge des Wasserstoffsuperoxyd wieder abnehmen. Ich lasse die Zahlen eines derartigen Versuches folgen.

	H_2O_2	S_2O_7	$H_2O_2 : S_2O_7$
Unmittelbar nach dem Mischen . .	0	1,39	0
Eine halbe Stunde nach dem Mischen	0,23	1,14	0,2
4 Stunden „ „ „	0,92	0,39	2,4
1 Tag „ „ „	0,87	0,27	3,2
3 Tage „ „ „	0,66	0,17	3,9
7 „ „ „ „	0,18	0	∞

Während der rapiden Umsetzung von S_2O_7 in H_2O_2 in den ersten 4 Stunden hat der Gesammtgehalt an activem Sauerstoff nur wenig abgenommen. — In Schwefelsäure von solcher Concentration kann also Ueberschwefelsäure nicht existiren, ohne in kurzer Zeit grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; und es spricht kein Grund gegen die einfache Annahme, dass auch die Bildung von H_2O_2 an der Anode auf demselben rein chemischen Process beruht, welcher in der umgebenden Flüssigkeit nothwendig vor sich gehen muss, nachdem erst durch die Electrolyse S_2O_7 gebil-

det worden ist. Es bietet sich von selbst die Frage dar, welchem Endzustand wird sich der Gehalt der stark concentrirten Säure an H_2O_2 bei lange fortgesetzter Electrolyse nähern. Die Antwort liefert die nachstehende Versuchsreihe, welche mit Säure von ca. 68 Proc. und einer Intensität von etwa 1,1 Amp. angestellt worden ist.

	H_2O_2	S_2O_7	$H_2O_2 : S_2O_7$
Dauer des Stromes 1 Stunde . .	1,79	2,41	0,74
„ „ 2 Stunden . .	4,49	3,04	1,5
„ „ 3 „ . .	5,49	3,69	1,5
„ „ 4 „ . .	5,51	4,28	1,3
„ „ 5 „ . .	5,43	4,57	1,2
Flüssigkeit sich selbst überlassen .			
nach einem Tag	5,98	2,92	2,0
nach drei Tagen	4,18	1,74	2,4

Die Menge des H_2O_2 nimmt also nach 3 Stunden Stromschluss nicht mehr weiter zu, wohl aber diejenige des S_2O_7; nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes vermehrt sich dann aber noch wieder das Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberschwefelsäure. Während der letzten 2 Stunden der Electrolyse, als die Flüssigkeit schon viel H_2O_2 enthielt, muss also von dem letzteren ebensoviel durch irgend einen Einfluss zerstört worden sein, als sich durch Umsetzung aus S_2O_7 neu bildete. Dies ist offenbar dem Einflusse des als Anion auftretenden SO_4 zuzuschreiben, welches nach Hrn. Schöne[1]) sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu SO_4H_2 und einem Sauerstoffmolecül zersetzt. Aber nach Schöne's Untersuchungen wird Wasserstoffsuperoxyd, immer jedoch ohne selbst an der Stromleitung theilzunehmen, auch durch den an der Kathode nascirenden Wasserstoff zersetzt; und wir haben somit den merkwürdigen Fall, dass Wasserstoffsuperoxyd durch secundäre Processe an jedem der beiden Pole bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure entstehen und zerstört werden kann.

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in überschwefelsäurehaltiger, verdünnter Schwefelsäure kann nur so erklärt

1) Schöne, l. c.

werden, dass von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser oxydiren. Wenn nach dem Zusatz von concentrirter H_2SO_4 zu der S_2O_7-haltigen Säure die Entwickelung von H_2O_2 begann, war über der Flüssigkeit der Geruch von salpetriger Säure deutlich wahrzunehmen. Wurde diese Flüssigkeit auf den Boden einer grossen Flasche gegossen und in letztere hinein Papierstreifen gehängt, deren einer mit Metaphenylendiamin, der andere mit einer Mischung von Naphtylamin und Sulfanilsäure, den von Griess[1]) angegebenen Reagentien auf salpetrige Säure, befeuchtet war, so zeigten beide nach einigen Stunden die charakteristischen Färbungen, die durch N_2O_3 hervorgerufen werden: ein Beweis, dass auch an der Oberfläche der Flüssigkeit active Sauerstoffatome sich losreissen, um den Stickstoff der Luft zu oxydiren. Denn Ozon, welches von der Electrolyse her in der Flüssigkeit absorbirt vorhanden sein könnte, vermag den Stickstoff nicht zu oxydiren.[2]) Der umgekehrte Process, die Bildung von Ueberschwefelsäure aus Wasserstoffsuperoxyd, findet nach Berthelot statt, wenn man wässerige Lösung des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure mischt; dass hierbei activer Sauerstoff auftritt, ist ebenfalls nachgewiesen durch die Oxydation übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure.[3])

Die Thatsache, dass Wasser durch activen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird, in Verbindung mit derjenigen, dass bei der Electrolyse eine directe Bildung von H_2O_2 an der Anode nicht stattfindet, bildet einen neuen unumstösslichen Beweis dafür, dass nicht die Molecüle des Wassers electrolysirt werden; wäre letzteres der Fall, so müssten ja einzelne Sauerstoffatome als Anion auftreten und durch diese das Wasser direct zu H_2O_2 oxydirt werden; da aber in Wirklichkeit SO_4 das Anion ist, so kann ausser der Bildung von O_2 und O_3 aus mehreren SO_4-Gruppen primär nur Bildung von Ueberschwefelsäure stattfinden durch Verbindung einer SO_4-Gruppe mit einer SO_3-Gruppe.

1) Griess, Chem. Ber. **11.** p. 624. 1878.
2) Carius, Lieb. Ann., **174.** p. 1. 1874.
3) Baumann, Chem. Ber. **16.** p. 2146. 1883.

Hr. M. Traube zieht aus seinem Nachweis, dass Wasserstoffsuperoxyd in manchen Fällen durch Reduction von molecularem Sauerstoff gebildet wird, den keineswegs zwingenden Schluss, dass es immer in dieser Weise entstehe. In Verfolgung dieser Ansicht erklärt er dann Wasserstoffsuperoxyd als die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Sauerstoffmolecül; d. h. im Wasserstoffsuperoxyd sollen die beiden Sauerstoffatome wie im freien Molecül durch zwei Affinitäten aneinander gebunden sein; das Sauerstoffmolecül, in welchem die 2 Valenzen beider Atome sich gegenseitig binden, soll dann als Ganzes wieder 2 Valenzen besitzen, welche im Wasserstoffsuperoxyd durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt seien. Um die oxydirenden Eigenschaften des H_2O_2 zu erklären, muss Hr. Traube aber andererseits auch wieder annehmen, dass durch die Vereinigung des Sauerstoffmolecüls mit den Wasserstoffatomen der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome untereinander gelockert wird [1]), und gibt damit also doch mindestens einen Bruchtheil einer Affinität ihrer Bindung wieder auf. Hr. Traube nimmt ferner für alle Hyperoxyde, welche in H_2O_2 übergeführt werden können, an, dass in ihnen die beiden Sauerstoffatome als Molecül enthalten sind; alle diese müssen dann naturgemäss eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. In Gegensatz zu diesen stellt er die Hyperoxyde, welche am positiven Pol des galvanischen Stromes entstehen, die eine unpaare Zahl von Sauerstoffatomen besitzen, und welchen er die Fähigkeit H_2O_2 zu liefern abspricht. Nun ist aber Ueberschwefelsäure ein Superoxyd, welches einerseits an der Anode entsteht und eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, andererseits aber auch Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag. Es steht also das gegenseitige Verhalten von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in schroffem Widerspruch mit den Consequenzen der Traube'schen Theorie von der Constitution des Wasserstoffsuperoxyds, welche den Atomen und Molecülen in Bezug auf ihre Valenzen noch mehr willkürliche Fähigkeiten zuschreibt, als dies bis jetzt schon geschehen ist.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, März 1887.

1) M. Traube, Chem. Ber. **19.** p. 1113. 1886.

XI. *Ueber die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte; von Hans Jahn.*

II. Mittheilung.

Die in der nachstehenden Mittheilung besprochenen Versuche sind schon vor längerer Zeit von mir auf Veranlassung meines verstorbenen Freundes Prof. v. Pebal ausgeführt worden. Das ursprüngliche Ziel derselben war, für eine Untersuchung über die Explosionswärme des electrolytisch abgeschiedenen Antimons, die Prof. v. Pebal vor meiner Uebersiedelung nach Graz ausgeführt hatte, eine Controle zu gewinnen. Wenn auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, so ergab sich doch der experimentelle Beweis für eine in meiner ersten Mittheilung über das Joule'sche Gesetz aufgestellte Behauptung.[1]) Daselbst war nämlich die Frage unentschieden geblieben, ob der auf die ausnahmslos beobachtete Polarisation entfallende Antheil der Stromenergie zur Wärmeentwickelung beiträgt oder nicht. Bei der Geringfügigkeit der Polarisation in Lösungen von Kupfersulfat und Zinksulfat zwischen Kupfer-, beziehungsweise Zinkelectroden konnte dieser Punkt nicht klar gestellt werden. Vollständig geeignet für den fraglichen Nachweis sind die Erscheinungen bei der Electrolyse salzsaurer Antimontrichloridlösungen zwischen Antimonelectroden, da die hierbei auftretende Polarisation relativ bedeutende Werthe erreichen kann.

Bekanntlich haben Gore und neuerdings auch Pfeiffer nachgewiesen, dass aus concentrirten Lösungen und bei Anwendung stärkerer Ströme das Antimon in einer explosiven Modifikation abgeschieden wird, die, wie Pfeiffer fand, mit der Concentration der Lösungen wechselnde Mengen von Antimontrichlorid enthält. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und schwacher Ströme scheidet sich gewöhnliches Antimon ab. Da nun nach den Beobachtungen von Prof. v. Pebal[2]) der Uebergang des explosiven Antimons in das

1) Jahn, Wied. Ann. 25. p. 49. 1885.

2) Es war mein lebhafter Wunsch, die Abhandlung meines auf so tragische Weise seinen Forschungen entrissenen Freundes aus den in dem

gewöhnliche von einem Energieverlust begleitet ist, der beiläufig 21 Calorien für 1 g Antimon entspricht, so musste darauf Rücksicht genommen werden, dass bei der Eintritts- und der Austrittsstelle des Stromes stets die gleiche Antimonmodification vorhanden war, um alle durch chemische oder physikalische Unterschiede etwa verursachten Energiedifferenzen thunlichst auszuschliessen.

Betreffs der Einzelheiten der angewendeten Methode, der Anordnung und Aichung der Apparate sowie des Ganges der Versuche sei auf die eingangs erwähnte Abhandlung verwiesen. Es möge hier nur kurz daran erinnert werden, dass sowohl die Stromintensität als auch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Electroden der im Bunsen'schen Eiscalorimeter befindlichen Zersetzungszelle direct gemessen wurde. Bezeichnet J die Intensität des Stromes, r den Widerstand der Zersetzungszelle, p die am Schluss des Versuches bestimmte electromotorische Kraft der Polarisation, iR die Potentialdifferenz an der Verzweigungsstelle, ϱ den Widerstand der Leitung von dem Calorimeter zur Verzweigungsstelle, so ist:

$$Jr + p = iR - J\varrho,$$

mithin ist die Stromenergie gegeben durch den Ausdruck:

$$J(Jr + p) = J(iR - J\varrho),$$

wo: $\varrho = 0{,}1$ Ohm zu setzen ist.

Die Berechnung der Versuche wurde in folgender Weise ausgeführt:

Schliesst man den Strom bei der Einschaltung von Antimontrichloridlösung zwischen Antimonelectroden, so beobachtet man während der ersten 3—4 Minuten ein sehr schnelles Abnehmen der Stromintensität und ein entsprechendes Ansteigen der Potentialdifferenz; von da ab nimmt die Stromintensität zwar stetig aber langsam ab, so dass die Ablesungen ohne Schwierigkeit auszuführen sind. Um nun für die ersten 5 Minuten die Stromenergie möglichst genau zu

Nachlasse gefundenen Notizen zu reconstruiren und zur Veröffentlichung zu bringen. Bei der Unvollständigkeit dieser Notizen, in denen namentlich Angaben über die benutzte Methode fehlen, erwies sich dieser Wunsch leider als unerfüllbar.

ermitteln, wurden die beiden Galvanometer in genau gemessenen Zeitabständen, nämlich:

30 Sec., 150 Sec., 300 Sec.

nach dem Schliessen des Stromes abgelesen, und zwar wurden nur die Ablenkungen auf der einen Seite der Gleichgewichtslage bestimmt. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde die Gleichgewichtslage der beiden Galvanometer durch einige Ablesungen controlirt.

Unter Zugrundelegung der so bestimmten 3 Werthe für die Stromenergie wurde der Anfangswerth der Energie berechnet. Bezeichnen wir nämlich die zu 3 Zeiten:

$$t,\ t_1,\ t_2$$

ermittelten Werthe der Stromenergie mit:

$$E,\ E_1,\ E_2,$$

so ist nach den von Bunsen[1]) für die Auflösung der 3 Gleichungen:

$$E = E_0 + at + bt^2,\quad E_1 = E_0 + at_1 + bt_1^2,\quad E_2 = E_0 + at_2 + bt_2^2,$$

gegebenen Rechnungsformeln im vorliegenden Falle:

$$E_0 = \frac{25\,E - 9\,E_1 + 2\,E_2}{18}.$$

Dieser Werth E_0 wurde dann im Verein mit den beiden nach 150, beziehungsweise 300 Secunden gefundenen Daten benutzt, um die gesammte während der ersten 5 Minuten geleistete Stromarbeit mit Hülfe der Simpson'schen Regel zu berechnen. Dabei ist die Annahme gemacht, dass die drei durch die Beobachtungen festgelegten Punkte durch einen Parabelbogen mit einander verbunden sind, eine Annahme, die mit der Wirklichkeit nicht ganz übereinstimmen wird. Allein die dadurch verursachte Ungenauigkeit kann bei der Geringfügigkeit des so berechneten Flächenstückes gegenüber dem, welches dem weiteren Verlaufe der über mindestens 1 Stunde ausgedehnten Beobachtungen entspricht, nicht schwer ins Gewicht fallen.

Nach Verlauf der ersten 5 Minuten erfolgte, wie schon bemerkt wurde, die Abnahme der Stromintensität und die Zunahme der Potentialdifferenz so langsam, dass die Ab-

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. p. 66—67.

lesung der Galvanometer auf beiden Seiten der Gleichgewichtslage durch Umlegen des Stromes in denselben ohne jede Schwierigkeit durchzuführen war. Es wurden die beiden Galvanometer in regelmässigen Intervallen von 5 Minuten abgelesen und die gesammte Stromarbeit:

$$A = \int_t^T J(iR - J\varrho)\,dt$$

mit Hülfe der Simpson'schen Regel berechnet. Es musste jedoch bei der Beschaffenheit dieser Näherungsformel, die eine ungerade Anzahl von Beobachtungen voraussetzt, die letzte kurz vor dem Oeffnen des Stromes gemachte Beobachtung ausgeschaltet werden. Zur Berechnung der während der letzten 5 Minuten geleisteten Stromarbeit wurde die bekannte Archimedes'sche Regel benutzt.

Die Summe der so erhaltenen Energien wurde dann durch die Versuchszeit dividirt, um die mittlere der Zeiteinheit entsprechende Stromenergie zu erhalten.

Es wurden zunächst einige Versuche mit Antimonlösungen ausgeführt zwischen gleichartigen Electroden:

Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen kamen also Electroden aus explosivem Antimon, bei der Electrolyse verdünnter Lösungen solche aus gewöhnlichem Antimon zur Verwendung.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

t die in Minuten ausgedrückte, vom Moment des Stromschlusses bis zu der betreffenden Beobachtung verflossene Zeit.

φ den Ablenkungswinkel im Galvanometer T,

φ' „ „ „ „ G,

φ_1 „ „ „ „ T } bei Einschaltung des Normalwiderstandes.

φ'_1 „ „ „ „ G[1] } bei Einschaltung des Normalwiderstandes.

C die electromotorische Kraft des Normalelementes,

ϑ den Ablenkungswinkel im Galvanometer G während der Einschaltung des Normalelementes,

$iR - J\varrho$ die Potentialdifferenz zwischen den beiden Electroden,

1) Galvanometer T diente zur Messung der Stromintensität, Galvanometer G zur Messung der Potentialdifferenz.

J die Stromintensität,

N den zur Aichung des Galvanometers T benutzten Normalwiderstand,

p die am Schluss des Versuches bestimmte electromotorische Kraft der Polarisation,

G das corrigirte Gewicht des von dem Calorimeter während des Wärmeausgleiches eingesaugten Quecksilbers,

W_h die G entsprechende Wärmemenge,

W_{sec} die während 1 Secunde entwickelte Wärmemenge,

E_0 den aus den drei ersten Beobachtungen berechneten Anfangswerth der Energie,

α die aus dem Joule'schen Gesetz:

$$W_{sec} = \alpha J(iR - J\varrho)$$

berechnete Constante.

Es wurde ein Versuch mit concentrirter Antimonchloridlösung zwischen Electroden aus explosivem Antimon ausgeführt. Ich benutzte hierzu eine 22procentige Auflösung von reinem krystallisirten Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure. Die Electroden waren aus der gleichen Lösung durch Electrolyse hergestellt, sodass eine chemische Verschiedenheit zwischen dem an der Kathode sich abscheidenden und an der Anode sich auflösenden Antimon ausgeschlossen war. Als Stromgeber wurde ein Bunsen'sches Element benützt.

Tabelle I. Versuchsdauer 1 Stunde.

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,071 41	0,10127	0,187 03	1,7208	0,321 83
2,5	0,021 33	0,10610	0,055 864	1,8169	0,101 5
5	0,014 806	0,10667	0,038 778	1,8284	0,070 901
10	0,012 881	0,10689	0,033 736	1,8327	0,061 828
15	0,012 061	0,10705	0,031 588	1,8356	0,057 983
20	0,011 607	0,10713	0,030 399	1,8372	0,055 85
25	0,011 136	0,10718	0,029 166	1,8382	0,053 612
30	0,010 804	0,10725	0,028 296	1,8395	0,052 051
35	0,010 499	0,10728	0,027 498	1,8401	0,050 598
40	0,010 249	0,10743	0,026 843	1,8427	0,049 463
45	0,010 042	0,10752	0,026 300	1,8443	0,048 506
50	0,009 806	0,10746	0,025 682	1,8433	0,047 341
55	0,009 626	0,10767	0,025 211	1,8470	0,046 565
59	0,009 529	0,10769	0,024 957	1,8473	0,046 103

$\operatorname{tg}\varphi_1$	$\operatorname{tg}\psi_1$	$\operatorname{tg}\vartheta$	C Volt	N Ohm
0,007 543	0,10784	0,083 616	1,4363	93,76 6
p Volt	G Gramm	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,162 7	0,7968	51,707	0,014363	0,40414

Energie während der ersten 5 Minuten 0,734 20
folgenden 50 „ 2,674 995
letzten 5 „ 0,231 285
3,640 480
pro Zeiteinheit 0,060 675
$\alpha = 0{,}2367.$

Zu demselben Resultat führte ein Versuch mit verdünnter Antimonlösung, welche zwischen Electroden aus gewöhnlichem Antimon electrolysirt wurde. Auch hier functionirte ein Bunsen'sches Element als Stromgeber.

Tabelle II. Versuchsdauer 1 Stunde.

t	$\operatorname{tg}\varphi$	$\operatorname{tg}\psi$	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,067 29	0,023 131	0,176 04	1,7472	0,307 57
2,5	0,027 925	0,024 053	0,073 049	1,8278	0,133 53
5	0,022 853	0,024 239	0,059 785	1,8434	0,110 21
10	0,019 252	0,024 302	0,050 365	1,8492	0,093 135
15	0,017 521	0,024 365	0,045 836	1,8544	0,085 00
20	0,016 205	0,024 389	0,042 394	1,8566	0,078 708
25	0,015 443	0,024 427	0,040 40	1,8597	0,075 132
30	0,014 737	„ „	0,038 554	1,8598	0,071 701
35	0,014 238	0,024 457	0,037 248	1,8629	0,069 389
40	0,013 851	0,024 457	0,036 236	1,8630	0,067 507
45	0,013 435	0,024 489	0,035 147	1,8649	0,065 546
50	0,013 047	0,024 457	0,034 134	1,8632	0,063 595
55	0,012 95	0,024 457	0,033 878	1,8633	0,063 126
59	0,012 77	0,024 514	0,033 407	1,8670	0,062 372

$\operatorname{tg}\varphi_1$	$\operatorname{tg}\psi_1$	$\operatorname{tg}\vartheta$	C Volt	N Ohm
0,007 545 5	0,024 576	0,018 829	1,4366	93,748
p Volt	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,223 45	1.0795	70,052	0,019 458	0,37266

Energie während der ersten 5 Minuten 0,847 45
folgenden 50 „ 3,770 90
letzten 5 „ 0,313 12
4,931 47
pro Zeiteinheit 0,082 191
$\alpha = 0{,}2362.$

Es wurden des weiteren zwei Versuche mit concentrirter Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus gewöhnlichem Antimon ausgeführt. Bei dieser Anordnung schied sich an der Kathode explosives Antimon ab, während sich an der Anode gewöhnliches Antimon auflöste. Es hätte mithin die dem Uebergange des gewöhnlichen Antimons in die explosive Modification entsprechende Wärmeabsorption eintreten müssen. Um diese an sich geringe Wärmemenge, falls sie in der Zersetzungszelle absorbirt wurde, möglichst deutlich hervortreten zu lassen, wurden die Versuche über 4 Stunden ausgedehnt, und zwar wurden während der ersten 2 Stunden die Galvanometer alle 5, während der dritten und vierten Stunden alle 10 Minuten abgelesen. Als Stromgeber wurden 2 Bunsen'sche Elemente benutzt.

Die Resultate der Versuche waren folgende.

Tabelle III. Versuchsdauer 4 Stunden.

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR-J\varrho$ Volt	$J(iR-J\varrho)$
0,5	0,093 643	0,047 264	0,203 36	3,5487	0,72167
2,5	0,042 077	0,048 761	0,091 377	3,6730	0,33562
5	0,036 436	0,048 880	0,079 127	3,6832	0,29144
10	0,032 650	0,048 980	0,070 905	3,6915	0,26174
15	0,030 217	0,049 080	0,065 621	3,6996	0,24277
20	0,028 491	0,049 130	0,061 873	3,7037	0,22916
25	0,026 801	0,049 240	0,058 203	3,7124	0,21607
30	0,025 804	0,049 253	0,056 038	3,7136	0,2081
35	0,024 765	0,049 315	0,053 781	3,7185	0,19999
40	0,023 906	0,049 365	0,051 915	3,7224	0,19325
45	0,023 103	0,049 415	0,050 172	3,7264	0,18696
50	0,022 548	0,049 440	0,048 967	3,7284	0,18257
55	0,021 995	0,049 478	0,047 766	3,7314	0,17824
60	0,021 607	0,049 465	0,046 923	3,7305	0,17504
65	0,021 053	0,049 552	0,045 720	3,7372	0,17086
70	0,020 693	0,049 528	0,044 938	3,7355	0,16786
75	0,020 194	0,049 565	0,043 855	3,7384	0,16394
80	0,019 876	0,049 602	0,043 164	3,7412	0,16148
85	0,019 488	0,049 627	0,042 321	3,7432	0,15842
90	0,019 266	0,049 639	0,041 840	3,7442	0,15666
95	0,019 003	0,049 651	0,041 268	3,7451	0,15455
100	0,018 684	0,049 663	0,040 576	3,7461	0,15200
105	0,018 518	0,049 688	0,040 215	3,7481	0,15073
110	0,018 338	0,049 701	0,039 824	3,7490	0,14930
115	0,018 116	0,049 713	0,039 342	3,7500	0,14753
120	0,017 978	0,049 713	0,039 042	3,7500	0,14640
130	0,017 659	0,049 751	0,038 349	3,7530	0,14392
140	0,017 313	0,049 776	0,037 598	3,7549	0,14118

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
150	0,016 967	0,049 935	0,036 846	3,7670	0,1388
160	0,016 759	0,049 875	0,036 395	3,7626	0,13694
170	0,016 565	„ „	0,035 974	3,7626	0,13535
180	0,016 372	„ „	0,035 554	3,7626	0,13378
190	0,016 205	0,049 899	0,035 192	3,7645	0,13248
200	0,016 067	0,049 900	0,034 892	3,7646	0,13135
210	0,015 90	0,049 925	0,034 530	3,7665	0,13005
220	0,015 969	0,049 95	0,034 680	3,7684	0,13068
230	0,015 817	0,049 935	0,034 349	3,7673	0,1294
240	0,015 762	0,049 935	0,034 230	3,7673	0,12895

tg φ_1	tg ψ_1	tg ϑ	C Volt	N Ohm
0,018 491	0,049 876	0,019 018	1,4361	93,79

p	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec}	E_0
0,1270	8,6558	561,70	0,089 007	0,86691

Energie während der ersten 5 Minuten 2,08403
folgenden 110 „ 20,38780
folgenden 5 „ 0,73388
folgenden 120 „ 16,21070
39,41641
pro Zeiteinheit 0,16423

$\alpha = 0{,}2375.$

Tabelle IV. Versuchsdauer 4 Stunden.

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,079 333	0,050 00	0,171 88	3,6637	0,62974
2,5	0,034 068	0,051 256	0,073 813	3,7660	0,27798
5	0,028 394	0,051 28	0,061 52	3,7690	0,23187
10	0,024 126	0,051 389	0,052 273	3,7780	0,19748
15	0,022 853	0,051 463	0,049 514	3,7836	0,18734
20	0,021 538	0,051 522	0,046 665	3,7882	0,17678
25	0,020 707	0,051 546	0,044 865	3,7902	0,17004
30	0,019 945	0,051 586	0,043 214	3,7933	0,16392
35	0,019 502	0,051 649	0,042 254	3,7981	0,16049
40	0,018 906	0,051 684	0,040 963	3,8008	0,15569
45	0,018 449	0,051 708	0,039 972	3,8027	0,15200
50	0,018 006	0,051 757	0,039 013	3,8064	0,14850
55	0,017 659	0,051 708	0,038 261	3,8029	0,1455
60	0,017 382	0,051 772	0,037 66	3,8075	0,14339
65	0,017 078	0,051 791	0,037 002	3,8090	0,14094
70	0,016 759	0,051 831	0,036 311	3,8121	0,13842
75	0,016 509	0,051 831	0,035 769	3,8121	0,13636
80	0,016 261	0,051 855	0,035 232	3,8140	0,13437
85	0,016 067	0,051 889	0,034 812	3,8165	0,13285
90	0,015 901	„ „	0,034 452	3,8166	0,13149

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
95	0,015 651	0,051 948	0,033 91	3,8209	0,12957
100	0,015 513	„ „	0,033 61	„	0,12824
105	0,015 347	0,051 978	0,033 251	3,8232	0,12713
110	0,015 236	0,051 948	0,033 011	3,8210	0,12614
115	0,015 069	0,051 978	0,032 649	3,8232	0,12482
120	0,015 014	„ „	0,032 53	3,8232	0,12437
130	0,014 703	0,052 071	0,031 856	3,8307	0,12203
140	0,014 543	0,052 012	0,031 51	3,8258	0,12055
150	0,014 363	0,052 071	0,031 12	3,8308	0,11921
160	0,014 238	„ „	0,030 848	„	0,11817
170	0,014 141	0,052 095	0,030 638	3,8321	0,11741
180	0,013 989	0,052 119	0,030 309	3,8339	0,11620
190	0,013 878	0,052 169	0,030 069	3,8371	0,11537
200	0,013 74	0,052 134	0,029 77	3,8350	0,11417
210	0,013 629	0,052 169	0,029 529	3,8371	0,11331
220	0,013 546	0,052 169	0,029 35	3,8372	0,11262
230	0,013 504	0,052 144	0,029 259	3,8358	0,11223
239	0,013 435	0,052 169	0,029 109	3,8372	0,11170

tg φ_1	tg ψ_1	tg ϑ	C Volt	N Ohm
0,018 837	0,052 012	0,019 502	1,4357	93,818

p	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,128 5	7,2011	467,10	0,032 451	0,761 385

Energie während der ersten	5	Minuten	1,671 975
folgenden	110	„	16,499 200
folgenden	5	„	0,622 600
folgenden	120	„	13,992 4
			32,786 2
		pro Zeiteinheit	0,136 61

$\alpha = 0{,}2376.$

Es ist, wie aus den Tabellen erhellt, keine Wärmeabsorption deutlich nachweisbar, da die Werthe für die Constante α vollkommen, sowohl mit den Resultaten der beiden ersten Versuche, als auch mit denjenigen übereinstimmen, welche für Kupfer- und Zinksulfat zwischen Electroden aus den betreffenden Metallen erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt ohne Zweifel in der Geringfügigkeit der fraglichen Wärmeabsorption.

Es betrug bei dem Versuch III die mittlere Stromintensität:

0,043 968 Amp.,

woraus sich unter Zugrundelegung des von F. und W. Kohlrausch bestimmten electrochemischen Aequivalentes des Silbers (1,1183 mg) die während der 4 Stunden ausgeschiedene Antimonmenge zu:

265,03 mg

berechnet. Da nun nach den Versuchen von v. Pebal die Explosionswärme des explosiven Antimons 21 Calorien für 1 g Antimon beträgt, so hätten:

5,5658 Calorien

absorbirt werden müssen. Offenbar ist diese Wärmemenge zu gering, um bei meinen Versuchen sicher nachgewiesen zu werden. Addirt man dieselbe z. B. zu der gesammten entwickelten Wärmemenge, so erhält man:

$$W_h = 567{,}27 \text{ Calorien},$$

mithin:

$$W_{acc} = \quad 0{,}039\,393 \text{ Calorien},$$

woraus sich für α der Werth:

0,2398

berechnet. Die Abweichung dieses Werthes von dem eben angegebenen (0,2375) muss für derartige Versuche als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachtet werden.

Dasselbe Resultat wurde bei der Electrolyse einer verdünnten Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus explosivem Antimon erhalten. Da sich bei diesem Versuche gewöhnliches Antimon an der Kathode abschied, während an der Anode explosives Antimon aufgelöst wurde, so hätte man eine Steigerung der entwickelten Wärmemenge erwarten müssen. Eine solche trat auch in der That ein, allein auch hier ist die Differenz zu gering, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob die Vermehrung der Wärmemenge auf Rechnung der Explosionswärme des explosiven Antimons oder unvermeidlicher Versuchsfehler zu setzen ist. Die Resultate des Versuches, bei welchem 1 Bunsen'sches Element als Stromgeber benutzt wurde, waren folgende:

Tabelle V. Versuchsdauer 2 Stunden.

t	tg φ	tg ψ	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,124 47	0,023 679	0,255 22	1,6988	0,433 57
2,5	0,051 669	0,024 676	0,105 94	1,7864	0,189 26
5	0,044 371	0,024 875	0,090 98	1,8023	0,163 97
10	0,038 980	0,025 199	0,079 926	1,8271	0,146 03
15	0,035 801	0,025 299	0,073 408	1,8350	0,134 7
20	0,034 349	0,025 337	0,070 43	1,8381	0,129 45
25	0,032 787	0,025 324	0,067 227	1,8375	0,123 53
30	0,031 607	0,025 362	0,064 808	1,8388	0,119 17
35	0,030 637	0,025 430	0,062 82	1,8456	0,115 94
40	0,029 751	0,025 387	0,061 002	1,8426	0,112 4
45	0,028 809	0,025 43	0,059 071	1,8460	0,109 04
50	0,028 047	„ „	0,057 509	1,8461	0,106 17
55	0,027 424	0,025 486	0,056 231	1,8503	0,104 04
60	0,026 87	„ „	0,055 095	1,8504	0,101 94
65	0,026 385	„ „	0,054 101	1,8505	0,100 11
70	0,025 831	„ „	0,052 965	1,8506	0,098 017
75	0,025 374	„ „	0,051 908	1,8507	0,096 067
80	0,024 931	„ „	0,051 119	1,8508	0,094 612
85	0,024 515	0,025 549	0,050 266	1,8555	0,093 269
90	0,024 10	„ „	0,049 416	1,8556	0,091 696
95	0,023 754	„ „	0,048 706	„	0,090 379
100	0,023 407	„ „	0,047 995	1,8557	0,089 064
105	0,023 061	„ „	0,047 285	1,8558	0,087 752
110	0,022 784	0,025 611	0,046 717	1,8603	0,086 908
115	0,022 507	0,025 586	0,046 149	1,8586	0,085 773
119	0,022 258	0,025 574	0,045 639	1,8578	0,084 788

tg φ_1	tg ψ_1	tg ϑ	C Volt	N Ohm
0,009 764 5	0,025 798	0,019 711	1,435 4	93,833

p Volt	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,1815	2,9497	191,74	0,026 585	0,525 74

Energie während der ersten 5 Minuten 1,20555
folgenden 110 „ 11,76870
letzten 5 „ 0,42558
13,39984
pro Zeiteinheit 0,11158

$\alpha = 0{,}2383.$

Zum Schluss möge noch ein Versuch Erwähnung finden, bei welchem eine verdünnte Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus explodirtem Antimon durch den Strom von einem Bunsen'schen Element electrolysirt wurde.

Die Resultate des Versuches waren folgende:

Tabelle VI. Versuchsdauer 1 Stunde.

t	$\operatorname{tg}\varphi$	$\operatorname{tg}\psi$	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,096 207	0,024 053	0,205 60	1,7636	0,362 6
2,5	0,067 31	0,025 249	0,067 31	1,8662	0,125 61
5	0,023 851	0,025 474	0,050 971	1,8845	0,096 056
10	0,020 333	0,025 536	0,043 453	1,8899	0,082 123
15	0,018 948	0,025 548	0,040 493	1,8911	0,076 577
20	0,018 033	0,025 574	0,038 538	1,8931	0,072 956
25	0,016 205	0,025 623	0,034 631	1,8972	0,065 703
30	0,015 374	0,025 673	0,032 855	1,9011	0,062 462
35	0,014 889	„ „	0,031 819	1,9012	0,060 494
40	0,014 266	„ „	0,030 488	1,9013	0,057 966
45	0,013 961	„ „	0,029 835	1,9014	0,056 730
50	0,013 989	„ „	0,029 895	„	0,056 844
55	0,013 892	„ „	0,029 688	„	0,056 449
59	0,013 837	„ „	0,029 571	„	0,056 226

$\operatorname{tg}\varphi_1$	$\operatorname{tg}\psi_1$	$\operatorname{tg}\vartheta$	C Volt	N Ohm
0,009 557	0,025 823	0,019 359	1,4360	93,785

p Volt	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,1849	0,9892	64,192	0,017 832	0.45149

Energie während der ersten 5 Minuten 0,874 98
folgenden 50 „ 3,334 85
letzten 5 „ 0,281 50
4,491 33
pro Zeiteinheit 0,074 856

$\alpha = 0{,}2382.$

Die Resultate der Versuche sind in nachstehender Tabelle vereinigt:

Nr.		Electromotorische Kraft der Polarisation	α
1	Concentrirte Lösung von $SbCl_3$ zwischen Electroden aus explosivem Antimon	0,1627 Volt	0,2367
2	Verdünnte Lösung von $SbCl_3$ zwischen Electroden aus gewöhnlichem Antimon	0,22345 „	0,2362
3	Concentrirte Lösung von $SbCl_3$ mit Anode aus gewöhnlichem	0,1270 „	0,2375
4	Antimon	0,1285 „	0,2376
5	Verdünnte Lösung von $SbCl_3$ mit Anode aus explosivem Antimon	0,1815 „	0,2383
6	Verdünnte Lösung von $SbCl_3$ mit Anode aus explodirtem Antimon	0,1849 „	0,2382

Die Zahlen stimmen sowohl untereinander, als auch mit den Resultaten der früheren Versuche so vollständig überein, dass an der Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes auch für diesen Fall kein Zweifel bestehen kann. Daraus folgt dann auch des weiteren, dass die der Polarisation entsprechende Stromenergie unter den bei diesen Versuchen obwaltenden Umständen vollständig oder doch wenigstens ihrem überwiegenden Theile nach in Wärme übergehen muss. Wie bedeutend die Abweichungen von dem Joule'schen Gesetze sein müssten, wenn die Polarisationsenergie nicht zur Wärmeentwickelung beitrüge, lässt sich durch eine einfache Rechnung auf Grund der in den Tabellen gegebenen Versuchsdaten erweisen.

Ich will, um die Zahlenbeispiele nicht unnöthig zu häufen, diese Rechnung nur für einen Versuch hier durchführen. Es betrug bei Versuch II die electromotorische Kraft der Polarisation:

0,22345 Volts,

und die mittlere Stromintensität:

0,044 468 Amp.

Es beträgt mithin die der Polarisation entsprechende Stromenergie: 0,009 936.

Dieser Werth müsste also, falls die Polarisationsenergie bei der Wärmeentwickelung nicht in Betracht käme, von der gesammten Stromenergie abgezogen werden, um die in Wärme verwandelbare Stromenergie zu erhalten.

Die letztere betrüge demnach:

$$0{,}082\,191 - 0{,}009\,936 = 0{,}072\,255,$$

woraus für die Constante α sich der ganz unmögliche Werth:

0,2693

ergeben würde.

Ob die gesammte Polarisationsenergie in Wärme übergeht, möchte ich bezweifeln, da der Grund, der bei diesen Versuchen beobachteten Polarisation ein zweifacher ist.

Es treten bei der Electrolyse Concentrationsunterschiede in der Lösung ein, sodass die Lösung an der Anode concentrirter, an der Kathode verdünnter wird. Dass derartige Concentrationsunterschiede allein, ohne dass irgend welche

chemische Veränderung in der Flüssigkeit vor sich geht, Spannungsdifferenzen an den beiden Electroden hervorrufen können, ist nach den Versuchen von J. Moser bekannt. Bei den Lösungen von Antimontrichlorid können diese Spannungsdifferenzen bedeutende Werthe annehmen, was folgender einfacher Versuch erweist.

Schichtet man vorsichtig über eine concentrirte Antimonchloridlösung eine verdünnte Lösung derselben Verbindung, und taucht man in jede der Schichten ein Antimonstäbchen, so erhält man ein Element, dessen electromotorische Kraft:

0,16 Volt

beträgt. Wenn nun auch bei den obigen Versuchen die Anode sich stets über der Kathode befand, sodass sich die durch die Electrolyse hervorgerufenen Concentrationsunterschiede schon während des Versuches zum Theil ausgleichen konnten, so war doch dieser Ausgleich gewiss nie ein vollständiger.

Die durch Concentrationsunterschiede hervorgerufene Polarisation wird nun jedenfalls ihrer Gesammtheit nach zur Wärmebildung verwendet, insofern sich die am Schlusse des Versuches noch bestehenden Concentrationsunterschiede während der Stunde, die man zum vollständigen Wärmeausgleich von dem Moment der Stromunterbrechung bis zur Wägung des Quecksilbergefässes verstreichen liess, vollständig ausglichen. Das ganze System kehrte also in seinen ursprünglichen Zustand zurück, sodass weder ein Verlust, noch ein Gewinn an Energie eintreten konnte.

Anders verhält es sich mit dem zweiten Antheil der Polarisation, der auf chemische Energiedifferenzen zurückzuführen ist.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Antimonabscheidung bei der Electrolyse einer salzsauren Antimonchloridlösung als ein secundärer Process aufzufassen ist. Dieselbe wird durch den ursprünglich abgeschiedenen Wasserstoff herbeigeführt. Für diese Anschauung spricht die wenn auch spärliche, so doch ausnahmslos beobachtete Gasentwickelung an der Kathode bei Beginn des Versuches, sowie der bedeutende Uebergangswiderstand, den ich bei allen Versuchen mit Antimonlösungen beobachtet habe.

Um einen Begriff von der Grösse dieses Uebergangswiderstandes zu geben, mögen von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, die folgenden zwei eine nähere Erörterung finden.

Zur Prüfung der in Aussicht genommenen Methode diente folgender Versuch.

Eine Lösung von Zinksulfat wurde zwischen amalgamirten Zinkelectroden electrolysirt. Der Widerstand der Lösung, mit Wechselströmen bestimmt, betrug:

$$139{,}4 \text{ Ohm} = r,$$

während die Stromintensität zu:

$$0{,}041\,427 \text{ Amp.} = J,$$

und die Potentialdifferenz zwischen den Electroden zu:

$$5{,}7315 \text{ Volts} = iR$$

bestimmt wurden. Bei Unterbrechung des Stromes war keine Polarisation wahrzunehmen. Nach dem Ohm'schen Gesetz muss: $Jr = iR$

sein, und wir finden in der That:

$$Jr = 5{,}7748, \qquad iR = 5{,}7315.$$

Ist in der Zersetzungszelle eine Polarisation vorhanden, so nimmt das Ohm'sche Gesetz die Form:

$$Jr + p = iR$$

an. Um diese Beziehung zu prüfen, wurde eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid zwischen Electroden aus explosivem Antimon electrolysirt. Der Widerstand der ursprünglichen Lösung betrug:

$$3{,}07 \text{ Ohm} = r,$$

und nachdem man 20 Minuten lang den Strom von 5 Bunsen'schen Elementen durch die Lösung geleitet hatte, fand man kurz vor der Unterbrechung:

Stromintensität $(J) = 0{,}037\,085$ Amp.,

Potentialdifferenz $(iR) = 9{,}5828$ Volts.

Die nach Unterbrechung des Stromes beobachtete Polarisation betrug: 0,12454 Volt.

Es ist demgemäss:

$$Jr = 0{,}1139, \qquad iR - p = 9{,}4583.$$

Nachdem man durch momentanes Umkehren des Stromes die Polarisation in der Zersetzungszelle zerstört hatte, wurde

der Widerstand von neuem bestimmt: derselbe hatte sich nicht geändert.

Wenn nun auch zugegeben werden soll, dass sich die Polarisation während der für die Ablesung nöthigen Zeit bedeutend vermindert hat, so ist es doch wohl im hohen Grade unwahrscheinlich, dass dieselbe von:

9,4689 Volt ($iR - Jr$) auf: 0,12454 Volt

herabgesunken sei. Um also die Abweichung von dem Ohm'schen Gesetze zu erklären, muss ausser dem Widerstand der Lösung noch ein anderer Widerstand vorhanden gewesen sein, der durch die Zerstörung der Polarisation beseitigt wurde.

Ganz dieselben Verhältnisse wurden in einer verdünnten Antimonlösung beobachtet. Auch hier erlitt die Lösung an und für sich keine messbare Aenderung des Widerstandes, während sich für die Differenz:

$$Jr - iR + p$$

statt Null, wie das Ohm'sche Gesetz verlangen würde:

3,3864 Volts

bei Anwendung von 2 Elementen:

9,1816 Volts

bei Anwendung von 5 Elelementen ergab.

Die zunächst liegende Annahme zur Erklärung dieses Uebergangswiderstandes dürfte die von der Existenz einer wenn auch noch so dünnen Gashülle sein. Man könnte sich vorstellen, dass sich die Kathode mit einer Wasserstoffatmosphäre umgibt, und dass erst, wenn die Spannung dieser Atmosphäre einen gewissen Grenzwerth erreicht hat, die Zersetzung des Antimonchlorides beginnt. Es würde dann jedenfalls ein Theil der Stromenergie für die Wärmeentwickelung verloren gehen, doch könnte derselbe nur sehr geringfügig sein.

Wie dem auch sei, so deuten die zuletzt erwähnten Beobachtungen jedenfalls darauf hin, dass sich bei der Electrolyse der Antimonlösungen ziemlich complicirte Vorgänge abspielen. Um so interessanter erschien mir die vollständige Bestätigung des Joule'schen Gesetzes auch in diesem Falle

Chem. Inst. der Univ. Graz, im Mai 1887.

XII. *Magnetische Circularpolarisation in Cobalt und Nickel; von H. E. J. G. du Bois.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 2—5.)

Einleitung.

§ 1. Hr. Kundt hat gefunden, dass durchsichtige Schichten von Eisen, Cobalt und Nickel die Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes stark drehen, wenn sie normal zu einem magnetischen Felde aufgestellt sind.[1])

Er hat sodann diese Drehung messend verfolgt und gefunden:

1) Dass sie für Eisen mit zunehmender Feldintensität wächst, jedoch in einem Felde von ca. 17000 C.-G.-S.-Einheiten ein Maximum erreicht.

2) Dass für Eisen die Maximaldrehung der Dicke der Schicht proportional sei.

Die Maximaldrehung pro Längeneinheit wird eingeführt als eine physikalische Constante, welche das magnetooptische Verhalten charakterisirt.

3) Dass Cobalt und Nickel sich qualitativ wie Eisen verhalten.

Weiter deutet er auf die Wichtigkeit hin, auch die Magnetisirung der Schichten, ebenso wie die Drehung, in ihrer Abhängigkeit von der Feldintensität zu bestimmen, um beurtheilen zu können, inwiefern eine Proportionalität zwischen beiden bestehe.

Zugleich betont er die Unmöglichkeit einer solchen experimentellen Bestimmung mit unseren gegenwärtigen magnetischen Messmethoden.

§ 2. Auf Anregung von Hrn. Prof. Kundt habe ich seine Messungen für Cobalt und Nickel nach derselben Methode wiederholt; dabei traten quantitative Unterschiede hervor, welche mich veranlassten, für die 3 Metalle die Magnetisirung auf theoretischem Wege zu ermitteln, um eine etwaige Proportionalität zwischen ihr und der Drehung festzustellen.

1) Kundt, Wied. Ann. **23.** p. 228. 1884 u. **27.** p. 191. 1886.

Im Folgenden schicke ich diese theoretischen Berechnungen voraus, um hiernach die experimentellen Resultate direct damit vergleichen zu können; am Schlusse füge ich einige Folgerungen hinzu, welche sich aus diesem Vergleiche ergeben.

Theoretischer Theil.

Definitionen.

§ 3. Wegen des Mangels an Uebereinstimmung in Betreff magnetischer Benennungen ist es nöthig, die Definitionen der später auftretenden Grössen hier vorhergehen zu lassen; ich werde bezeichnen mit:

$\mathfrak{J}$, Magnetisirung $[L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}]$[1]; magnetisches Moment pro Volumeneinheit; das Maximum ist mit $\mathfrak{J}_m$ bezeichnet. Im Falle lamellarer Magnetisirung gibt es ein:

Φ, Magnetisirungspotential[2] $[L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}]$; dessen partielle Derivirte nach jeder Richtung numerisch gleich der betreffenden Componente der Magnetisirung ist und dasselbe Vorzeichen hat.

$\mathfrak{H}$, magnetische Kraft $[L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}]$; gleich der Beschleunigung, welche dem „Einheitspole" ertheilt wird, wenn er sich in einem unendlich dünnen, ebenen, luftleeren, zur Magnetisirungsrichtung parallelen Spalte befindet; unter dem „Einheitspole" wird ein materieller Punkt verstanden, dessen Masse gleich Eins, und der mit der Menge Magnetismus + 1 behaftet ist. Die magnetische Kraft in der Luft werde ich auch Feldintensität nennen.

Es gibt immer ein:

V, magnetisches Potential $[L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}]$; dessen partielle Derivirte nach jeder Richtung numerisch gleich der betreffenden Componente der magnetischen Kraft ist und entgegengesetztes Vorzeichen hat.

$\mathfrak{B}$, magnetische Induction $[L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}]$; gleich der Beschleunigung, welche dem „Einheitspole" ertheilt wird, wenn er sich in einem luftleeren zur Magnetisirungsrichtung senkrechten Spalte befindet.

1) Dimensionen im electromagnetischen System.

2) Maxwell, Treatise. 2. Ed. 2. § 412.

Die magnetische Induction in der Luft darf betrachtet werden als nach Richtung und Grösse mit der dortigen magnetischen Kraft zusammenfallend.

φ, Stärke $[L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}]$, einer einfachen magnetischen Schale; gleich dem Producte aus der Magnetisirung in die Dicke.

$\varkappa$, magnetische Susceptibilität $[L^0 M^0 T^0]$; Quotient der Magnetisirung eines Körperelementes durch die sie inducirende totale magnetische Kraft.

μ, magnetische Permeabilität $[L^0 M^0 T^0]$;

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa.$$

ω, Verdet'sche Constante $[L^{-1/2} M^{-1/2} T]$; magnetische Drehung der Polarisationsebene pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials.

Ψ, Constante $[L^{-1/2} M^{-1/2} T]$; wird später definirt werden.

d, Dicke $[L M^0 T^0]$ von Platten, Schichten u. s. w.

λ, Wellenlänge $[L M^0 T^0]$ des Lichtes.

ε, Drehung $[L^0 M^0 T^0]$ der Polarisationsebene.

E, Maximaldrehung $[L^0 M^0 T^0]$ der Polarisationsebene.

δ, Drehung pro Längeneinheit $[L^{-1} M^0 T^0]$.

Δ, Maximaldrehung pro Längeneinheit $[L^{-1} M^0 T^0]$.

Die Grössen $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$, V sind mit den Indices a oder i versehen, je nachdem sie von äusseren magnetischen Massen herrühren oder von denjenigen des betrachteten Körpers selbst. Die Summe der beiden so angedeuteten Grössen erhält den Index t (total); so ist z. B.:

$$V_t = V_a + V_i.$$

§ 4. Temporäre Magnetisirung ist diejenige, welche während der Dauer der inductiven Einwirkung in einem Körper auftritt; residuelle[1]) diejenige, welche unmittelbar nach Aufhören derselben übrig bleibt. Ist das Verhältniss der letzteren zur ersteren in einem Körper grösser als in einem gleichgestalteten von anderem Material, so hat dieses kleinere Retentionsfähigkeit als das Material des ersten Körpers. Ist die Retentionsfähigkeit Null, so ist der Körper magne-

1) Benennung von Maxwell und Wiedemann; viele Autoren nennen erstere „total", und die Differenz der beiden „temporär".

tisch weich; bleibt dagegen die Magnetisirung von der Einwirkung magnetischer Kräfte völlig unbeeinflusst, so ist er magnetisch starr.

Für den Ausdruck „gerichtete Grösse" habe ich häufig den kurzen Namen Vector benutzt. Wo der Sinn von Drehungen auszudrücken ist in Beziehung zu Vectoren werde ich das Weinstocksystem[1]) anwenden. Danach ist z. B. der Sinn der Drehung des Uhrzeigers positiv, wenn man ihn bezieht auf die Richtung vom Zifferblatt zum Werke.

Wofern nichts anderes hinzugefügt, sind alle Grössen ausgedrückt in der ihnen gleichdimensionellen C.-G.-S.-Einheit; auch namentlich die Scalen der Curven.

Sämmtliche mitgetheilten Daten, sowohl die von fremden Beobachtern als meine eigenen, beziehen sich auf mittlere Temperatur, worunter freilich alle Temperaturen zwischen 5° und 30° zu verstehen sind. Da die bezüglichen Temperaturcoëfficienten für die meisten magnetischen und optischen Constanten unbekannt sind, konnte ich die Reduction nicht durchführen. Auf so grosse Genauigkeit kommt es im Folgenden übrigens nicht an.

Mit „Drehung" ist immer die einfache magnetische Drehung ε der Polarisationsebene gemeint, nicht die bei Umkehrung der erregenden magnetischen Kraft auftretende doppelte Drehung.

Inductionstheorien.

§ 5. Die Theorie der magnetischen Induction in homogenen, isotropen Körpern, so wie sie von Poisson aufgestellt, und von F. Neumann, Sir W. Thomson, Maxwell und anderen modificirt und erweitert ist, beruht auf zwei Annahmen:

1) Die Magnetisirung jedes Körperelementes hängt nur ab von der augenblicklich auf dasselbe wirkenden totalen magnetischen Kraft und fällt der Richtung nach mit ihr zusammen.

2) Beide Grössen sind proportional.

Diese Annahmen sind für alle Körper innerhalb der bis

1) Maxwell, Right- and left-handed relations in space; Treatise 2. Ed. 1. p. 24.

jetzt eingehaltenen Versuchsgrenzen richtig, mit Ausnahme von Eisen, Cobalt, Nickel und einigen ihrer Verbindungen, für welche die zweite Annahme sich als durchaus falsch erwiesen hat.

Ueber die 3 Metalle liegen Untersuchungen von Joule, Weber, J. Müller, G. Wiedemann, v. Quintus Icilius, Stoletow[1]), Rowland, Stefan[2]) und anderen vor. Es wird nicht überflüssig sein, die Resultate hier kurz zu resumiren.

§ 6. Wenn man die temporäre Magnetisirung $\mathfrak{J}$ als Function der totalen magnetischen Kraft $\mathfrak{H}_t$ graphisch darstellt, erhält man Curven, wie die in Fig. 2 strichpunktirten (untere Abscissenscala); sie zeigen für alle diese Metalle einen ähnlichen Verlauf und haben, selbst zwischen engen Grenzen, nichts gemein mit einer Geraden durch den Anfangspunkt, wie es Poisson voraussetzte; vielmehr sind sie zuerst gegen die Abscissenaxe convex, erreichen dann einen Wendepunkt und verlaufen weiter concav; sie streben einem Maximalwerthe zu (wahrscheinlich asymptotisch).

Weber und Maxwell haben für diese Curven aus hypothetischen Annahmen Gleichungen abgeleitet, welche den Beobachtungen nicht entsprechen.

§ 7. Weit mehr ist zu lesen aus den zuerst von Rowland gezeichneten Curven, welche die Susceptibilität $\varkappa$ als Function der Magnetisirung $\mathfrak{J}$ darstellen; in Fig. 2 sind sie punktirt aufgetragen (es gehört zu denselben die Scala welche auf der Hülfsabscissenaxe bei der Ordinate 300 angebracht ist). Die Susceptibilität steigt anfangs bis zu einem Maximum, welches dem Punkte entspricht, wo die zuerst erwähnten Curven von einer Geraden durch den Anfangspunkt tangirt werden; sodann nimmt sie ab und wird Null bei dem Maximalwerthe der Magnetisirung, d. h. sie schneidet dort die Ordinatenaxe.

Rowland und Stefan haben für diese Curven empirische Gleichungen aufgestellt, die den Beobachtungen ziemlich gut genügen; erstere ist transcendental und implicit,

1) Stoletow, Pogg. Ann. **146.** p. 439. 1872.

2) Stefan, Wien. Ber. **69,** 2. Abth. p. 203. 1874.

letztere enthält gebrochene Exponenten; beide benutzen vier Erfahrungsconstanten und sind für grössere Rechnungen unbequem. Bosanquet[1]) hat die Curven $\mu = \text{funct}(\mathfrak{B}_i)$, welche einen ganz ähnlichen Verlauf haben, wie die hier betrachteten, harmonisch analysirt; er stellt sie durch 3 bis 5 Glieder einer Fourier'schen Reihe dar. Einen einfachen analytischen Ausdruck gibt es demnach für keine der magnetischen Curven; es genügt aber deren graphische Darstellung.

§ 8. Das Maximum der temporären Magnetisirung hängt nur ab von der chemischen Zusammensetzung des Materials[2]) und in weit geringerem Maasse von der magnetischen Vorgeschichte des Körpers, worunter die Aufeinanderfolge der magnetischen Einflüsse zu verstehen ist, denen er ausgesetzt wurde.

§ 9. Die Susceptibilität ist in ihrem Verlaufe und namentlich in ihrem Maximum abhängig von der Zusammensetzung[2]), der magnetischen Vorgeschichte, und der Härte des Körpers.

§ 10. Die Retentionsfähigkeit ist durch dieselben Factoren bedingt; im allgemeinen ist für Körper von bestimmter Zusammensetzung das Maximum der Susceptibilität desto kleiner, je grösser die Retentionsfähigkeit.

§ 11. Nach alledem ist die Poisson'sche Theorie auf Eisen, Cobalt und Nickel nicht anwendbar. Kirchhoff[3]) hat dann die erste Annahme Poisson's beibehalten und statt der zweiten die experimentell gefundene Beziehung eingeführt. Seine Resultate gelten für homogene, isotrope Körper, deren Retentionsfähigkeit Null ist. Er hat zunächst folgende wichtige Bemerkung gemacht:

Für einen Körper von beliebiger Gestalt in einem magnetischen Felde von unendlich grosser Intensität fällt die Richtung der Magnetisirung überall mit der Feldrichtung zusammen, und ihr Werth ist der maximale.

Er hat weiter einige Gleichungen aufgestellt, welche blos

1) Bosanquet, Phil. Mag. (5) **19**. p. 80. 1885.

2) Wie oben bemerkt wird immer die Temperatur als constant vorausgesetzt.

3) Kirchhoff, Abhndl. p. 217; Crelle's Journal **48**. p. 69. 1853.

in wenigen Fällen anzuwenden sind.[1]) Man ersieht aus denselben, dass die inducirte Magnetisirung im allgemeinen weder lamellar noch solenoïdal ist, wie es bei der Annahme einer constanten Susceptibilität wohl der Fall sein würde.

Kirchhoff hat drei Specialfälle behandelt, worin die Grösse der Magnetisirung constant ist, nämlich: Ein Ellipsoid im homogenen Felde, für welches die Poisson-Neumann'schen Gleichungen unverändert bleiben. Einen unendlich langen Cylinder. Einen tangential magnetisirten Ring, dessen Querschnitt klein ist im Vergleich zum Durchmesser. Diesen drei Fällen reiht sich folgender vierte an:

Dünne Hohlkugel.

§ 12. Das Material soll homogen und isotrop sein und die Gestalt einer concentrischen Hohlkugel haben, deren Dicke d sehr klein ist gegen den Durchmesser.

Zunächst sei es magnetisch starr.

Die Magnetisirung sei „radial solenoïdal"; d. h. sie sei überall radial gerichtet, beispielsweise gegen das Centrum, und ihre Vertheilung sei eine solenoïdale. Da die conischen Solenoïdröhren in der als gering vorausgesetzten Dicke der Hohlkugel von Cylindern nur wenig verschieden sein werden, darf die Grösse der Magnetisirung als constant betrachtet werden. In Ermangelung einer besseren Bezeichnung werde ich die Vertheilung in der Kugelschale eine „radial gleichförmige" nennen, und ganz analog auch von einer „radial homogenen"[2]) Vertheilung magnetischer Kräfte reden.

Weiter ist die Magnetisirung lamellar, und die elementaren einfachen magnetischen Schalen sind alle concentrische Hohlkugeln.

Das magnetische Potential im äusseren Raum ist $V_i = 0$[3]), im inneren Raum $V_i = 4\pi\Phi$, wo $\Phi = \mathfrak{J}.d$ die Zunahme des

1) Kirchhoff's Resultate sind kurz resumirt in: Jamin et Bouty, Cours de physique 3. Ed. 4. 2e fasc. p. 307. 1885.

2) Da sich bei den deutschen Autoren letzteres Adjectiv zur Bezeichnung gewisser Felder eingebürgert hat.

3) Auf die hinzuzufügende Constante kommt es hier nicht an.

Magnetisirungspotentials von der äusseren bis zur inneren Kugelfläche ist.

Im Innern des Materials:

Nimmt V_i stetig nach aussen ab; die magnetische Kraft ist „radial homogen" vertheilt; ihre Grösse ist $\mathfrak{H}_i = -4\pi\mathfrak{J}$, ihre Richtung radial nach aussen zu; sie hat eine entmagnetisirende Tendenz. Die magnetische Induction ist:

$$\mathfrak{B}_i = -4\pi\mathfrak{J} + 4\pi\mathfrak{J} = 0.^{1})$$

§ 13. Es werde nun eine solche Hohlkugel aus magnetisch weichem Material magnetisirt von einem ihr concentrischen „radial solenoïdalen" Felde. Die Bedingungsgleichung für die solenoïdale Vertheilung eines magnetischen Feldes ist identisch mit der Laplace'schen Gleichung [$\nabla^2 V = 0$][2]) für sein Potential.

Letztere ist die nothwendige, nicht genügende Bedingung dafür, dass die Vertheilung thatsächlich existiren könne. Also ist das in unserem Falle gewünschte Feld gar nicht unmöglich zu realisiren; vielmehr lassen sich leicht Anordnungen angeben, die es uns verschaffen werden:

Mathematisch genügt ein Magnetpol im Centrum der Kugel; wirkt doch derselbe nach dem Coulomb'schen Gesetze.[3]) Ein solcher ist aber physikalisch eine Unmöglichkeit.

Zweckentsprechend wäre eine Vorrichtung wie der Electromagnetenstern einer Lontin'schen oder Zipernowsky'schen Dynamo; es wären unendlich viele Eisenkerne mit ihren gleichnamigen Polen auswärts nach allen Richtungen im Raume zu stellen. Auf die näheren Constructionsbedingungen eines solchen Systems einzugehen, wäre überflüssig.

Demnach ist das „radial solenoïdale" magnetische Feld realisirbar und kann in der geringen Ausdehnung der Kugelschale als „radial homogen" betrachtet werden[4]); seine Feldintensität sei dort $\mathfrak{H}_a$.

1) Sir W. Thomson, Pap. Electr. and Magn. p. 387.

2) ∇^2 bedeutet den Laplace'schen Operator.

3) Maxwell, Treatise 2. Ed. 1. p. 28.

4) Ganz analog betrachten wir für gewöhnlich die uns zur Verfügung stehende Region des irdischen Gravitationsfeldes als „radial homogen", während es streng genommen in seiner ganzen Ausdehnung „radial solenoïdal" ist.

Es gilt allgemein, auch bei veränderlicher Susceptibilität, folgender Satz:

Wenn ein Körper so gestaltet ist, dass in einer bestimmten Richtung eine (radial) gleichförmige Magnetisirung eine constante, ihr gleich gerichtete magnetische Kraft im Innern erzeugen würde, so inducirt ein äusseres, ebenso gerichtetes (radial) homogenes Feld eine der ersteren proportionale Magnetisirung in dem Körper.

Für diese Richtung bleibt dann die Gleichung gültig[1]):

$$\mathfrak{B}_t = \mathfrak{H}_t + 4\pi\mathfrak{J} = (1 + 4\pi x)\,\mathfrak{H}_t.$$

$$\mathfrak{B}_t = \mu \,.\, \mathfrak{H}_t. \tag{1}$$

In Worten: die Permeabilität ist gleich dem Verhältniss der totalen magnetischen Induction zur totalen magnetischen Kraft.

In der weichen Hohlkugel wird eine ähnliche Magnetisirung inducirt, wie diejenige der in § 12 betrachteten starren Hohlkugel. Da für diese gefunden wurde $\mathfrak{B}_i = 0$, wird im Material der weichen Schale:

$$\mathfrak{B}_t = \mathfrak{B}_i + \mathfrak{B}_a = \mathfrak{B}_a = \mathfrak{H}_a,$$

was auch aus dem Princip von der Continuität des Inductionsflusses folgt.

Und wegen der Gleichung (1):

$$\mathfrak{J} = x \,.\, \mathfrak{H}_t = x \cdot \frac{\mathfrak{B}_t}{\mu} = \frac{x}{\mu} \cdot \mathfrak{H}_a.$$

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi + \frac{1}{x}} \mathfrak{H}_a \,. \tag{2}$$

Die empirische Beziehung zwischen $\mathfrak{J}$ und x soll gegeben sein.

Damit ist das vorliegende Magnetisirungsproblem vollständig gelöst; die verschiedenen Potentiale und die anderen magnetischen Grössen ergeben sich leicht; ihre Kenntniss ist für den vorliegenden Zweck überflüssig.

Dasselbe gilt für eine Hohlkugel von unendlich grossem

1) Sie ist aber bei variabler Susceptibilität keine Vectorgleichung mehr (vgl. Maxwell, Treatise 2. Ed. 2. § 428).

Radius, d. h. für eine transversal magnetisirte ebene, unbegrenzte magnetisch weiche Platte von endlicher Dicke.

Ich füge hinzu, dass man dieses Resultat auf rein mathematischem Wege auch findet für ein unendlich abgeplattetes Sphäroïd und für eine einfache ebene Schale normal zum homogenen Felde. Diese Formen sind indessen weniger geeignet, um später einen Vergleich mit den untersuchten Metallschichten zu gestatten.

Unbegrenzte Platte.

§ 14. In Fig. 2 sind die temporären Magnetisirungsverhältnisse unbegrenzter magnetisch weicher Platten graphisch dargestellt.

Die Daten sind Rowland's Arbeiten entnommen, weil diese, namentlich für Cobalt und Nickel, die einzigen in allen Hinsichten für diesen Zweck anwendbaren sind. Er untersuchte die Magnetisirung geschlossener Ringe mittelst der Methode der Inductionsimpulse bei Stromänderung in der primären magnetisirenden Spirale. Eine (übrigens geringe) Fehlerquelle bildet nach G. Wiedemann die Annahme, dass der Ausschlag bei Stromumkehrung der doppelten ersten temporären Magnetisirung entspricht, wenn der Ring vorher nie magnetisch war. Ich habe blos die ersten mit solchen Ringen bei aufsteigenden Strömen erhaltenen Resultate benutzt, und zwar für:

Fe[1]); „Burden's best" Eisen; geschweisst und abgedreht; dann angelassen; chemische Zusammensetzung nicht angegeben.

Co[2]); Gusscobalt; geschmolzen und aus dem Regulus gedreht; enthielt Spuren von Eisen und Nickel; keinen Kohlenstoff; hart.

Ni[3]); Gussnickel; geschmolzen und aus dem Regulus gedreht; enthielt weder Eisen, Cobalt noch Kohlenstoff; weicher und zäh.

1) Rowland, Phil. Mag. (4) **46**. p. 151. 1873. table I.
2) Rowland, Phil. Mag. (4) **48**. p. 332. 1874. table IV.
3) Rowland, Phil. Mag. (4) **48**. p. 327. 1874. table I.

Die beiden letzteren hatten vielleicht Verunreinigungen aus dem Schmelztiegel absorbirt.

Rowland's Angaben (in mgr sec) sind natürlich auf C.-G.-S. reducirt worden.

§ 15. Die punktirten Curven (Fig. 2) stellen die Functionen (§ 7):

$$x = \text{Funct.}(\mathfrak{F})$$

für das betreffende Material dar. Es sind für Cobalt und Nickel die von Rowland angegebenen. In seiner ersten Abhandlung gibt er für Eisen die Relation $\mu = \text{Funct.}(\mathfrak{B}_i)$, welche einen ganz ähnlichen Verlauf hat, und woraus $x = \text{Funct.}(\mathfrak{F})$ sich leicht berechnen lässt; meine Umrechnung stimmt genau mit derjenigen, welche Stefan[1]) gegeben hat. Rowland ist bei Eisen, Nickel und Cobalt gegangen bis zu magnetisirenden Kräften von resp. 70, 110 und 150 C.-G.-S.; dabei ist die Magnetisirung von Eisen und Nickel ihrem Maximum schon sehr nahe; diejenige von Cobalt ist etwas weiter davon entfernt. Die Beobachtungen geben also die Curve bis zu einem Punkte, der sehr nahe an der Ordinatenaxe liegt; da der letzte Theil der Curve nicht merklich von einer Geraden abweicht, so ist dieselbe bis an die Ordinatenaxe weiter gezogen, und ihr Schnittpunkt ergibt die Maximalmagnetisirung. Ein ähnliches Verfahren ist analytisch von Rowland und Stefan mittelst ihrer empirischen Gleichungen durchgeführt; nach der Bemerkung (§ 7) habe ich den graphischen Weg auf grossem Maassstabe vorgezogen.

Nach einer Kritik von Fromme[2]) soll die Curve ganz zuletzt noch convex gegen die Ordinatenaxe verlaufen und die Maximalmagnetisirung dadurch grösser ausfallen; er leitet dies aus seinen Versuchen mit Eisenstäben[3]) ab; dieselben lassen sich jedoch nicht beurtheilen.

Jedenfalls gibt das Rowland'sche Verfahren einen sehr nahe richtigen Werth, und ist dasselbe gerechtfertigt, da man die Maximalmagnetisirung selbst nie erreichen kann.

1) Stefan, Tab. a) „Burden's best" Eisen. Wien. Ber. **69.** 2. Abth. p. 203. 1874.

2) Fromme, Wied. Ann. **13.** p. 695. 1881.

3) Fromme, Pogg. Ann. **152.** p. 633. 1874.

§ 16. Die strichpunktirten Curven (Fig. 2, untere Abscissenscala) stellen die Functionen:

$$\mathfrak{J} = \text{Funct.}(\mathfrak{H}_a) = x \cdot \mathfrak{H}_i$$

dar (§ 6), für die longitudinale Magnetisirung einer unbegrenzten Platte; auch für die Magnetisirung unendlich langer Stäbe und geschlossener Ringe.

§ 17. Die ausgezogenen Curven (Fig. 2, obere Abscissenscala) sind die Functionen:

$$\mathfrak{J} = \text{Funct.}(\mathfrak{H}_a)$$

für die transversale Magnetisirung unbegrenzter Platten. (Einer und derselben Abscisse entspricht für diese Curven eine 200 mal grössere Feldintensität wie für die zuletzt erwähnten.) Ihre Gleichung ist (2) (§ 13):

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi + \frac{1}{x}} \mathfrak{H}_a .$$

Ihr Verlauf ist ein charakteristischer. Solange x gross ist im Vergleich zu $1/4\pi$, etwa $x > 4$, weichen sie unmerklich wenig von einer Geraden ab, deren Richtungsconstante $1/4\pi$ ist. Die Plattengestalt ist das einzig wesentlich bedingende, und der Einfluss des Materials fällt dabei fast ganz weg; die Gerade ist dieselbe für Eisen, Cobalt und Nickel.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Curven einen Wendepunkt haben für denselben Werth von $\mathfrak{J}$, für welchen auch die vorher beschriebenen einen solchen zeigen; er hebt sich jedoch so schwach hervor, dass er nur in einer sehr grossen Zeichnung sichtbar werden würde.

Für $x = 0$ erreicht $\mathfrak{J}$ seinen Maximalwerth; die Curven haben dieselben der Abscissenaxe parallelen Asymptoten, wie die strichpunktirten Curven. Zwischen $x =$ ca. 4 und $x = 0$ biegt sich die Curve herum; die Krümmung ist desto stärker, je steiler die Susceptibilitätscurve gegen die Ordinatenaxe abfällt; sie ist z. B. bei Eisen sehr viel stärker wie bei Cobalt. Für ein und dasselbe Material ist sie desto stärker, je grösser das Maximum der Susceptibilität ist, also cet. par. je geringer die Retentionsfähigkeit (§ 10).

Den Schnittpunkt der Geraden $\mathfrak{J} = \mathfrak{H}_a/4\pi$ und der Asymptote $\mathfrak{J} =$ const. werde ich den Biegepunkt nennen;

ine Abscisse ist $4\pi\mathfrak{J}_m$. Er ist charakteristisch für das treffende Metall; seine Coordinaten sind für:

	„Burden's best" Eisen.	Guss-cobalt.	Guss-nickel.	
$\mathfrak{J}_m$	1390	880	494	C.-G.-S.
$\mathfrak{H}_a$	17440	11060	6200	C.-G.-S.

Die Lage des Biegepunktes wird nur noch beeinflusst n der chemischen Zusammensetzung, und zwar von dieser hr stark, und in geringerem Maasse von der magnetischen orgeschichte (§ 8).

§ 18. Stäbe erreichen bekanntlich einen bestimmten der inheit nahen Bruchtheil ihrer Maximalmagnetisirung erst i desto grösserer äusserer Feldintensität, je kürzer sie sind. ie ersichtlich erreichen unbegrenzte Platten, welche als endlich kurze Stäbe betrachtet werden müssen, einen sol- en Bruchtheil bei Feldintensitäten, welche diejenigen hun- rte Male übertreffen, bei denen ein unendlich langer Stab sselbe Magnetisirung erreicht haben würde.

Experimenteller Theil.

Herstellung der Schichten.

§ 19. Die Metallschichten wurden galvanoplastisch auf . 0,15 cm dickes Glas niedergeschlagen, auf welches eine iegelnde Schicht Platin eingebrannt war, und zwar wurde lches gewählt, dessen Platinschicht möglichst dick und eichmässig war. Dennoch zeigte dieses Material solche erschiedenheiten der Beschaffenheit, dass blos für ein und sselbe Stück die günstigsten Herstellungsbedingungen fest- stellt werden konnten. Ich beschränke mich daher auf nige allgemeine Angaben:

Das Nickelbad war eine Lösung von citronensaurem ickel $((C_6H_5O_7)_2Ni_3)$ mit Nickelanode. Das Cobaltbad ne Lösung von Roseocobaltchlorid (Cobaltpentaminchlorid, $[(NH_3)_5Cl_3 + H_2O)$ mit Platinanode.

Vor der Electrolyse wurden die Platingläser (ca. 2×5 cm oss) der Reihe nach in Alkohol, Kalilauge, verdünnter Salz- ure und Wasser gewaschen; nachher in Wasser und reinem

absoluten Alkohol. Trocknete man sie dann durch Abträufeln über einer erhitzten Platte, so blieben die Metallschichten schön spiegelnd.

Die Stromdichte wurde auf 2 bis 4 Milliampère pro Quadratcentimeter regulirt. Es trat immer eine, wenn auch geringe, Gasentwickelung auf; durch Vibriren der Kathode wurden die sonst anhaftenden Gasbläschen losgelöst.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde nicht untersucht; indessen ist zu vermuthen, dass die Metalle ziemlich rein waren, obwohl das Nickel kaum cobaltfrei und das Cobalt kaum nickelfrei gewesen sein mag.

Unter einer Chlorcalciumglocke konnten die Schichten Monate lang unoxydirt erhalten bleiben.

Mittelst ca. 50procentiger Salpetersäure kann das Cobalt und das Nickel wieder abgeätzt werden; alles Platin bleibt am Glase haften, nimmt aber einen zweiten galvanoplastischen Ueberzug nicht oder nur sehr schlecht an. Will man auch das Platin von einer Stelle entfernen, so taucht man sie während 2 Secunden in Flusssäure und wäscht sofort in Kalilauge ab; das Glas wird in der kurzen Zeit noch nicht merklich angegriffen.

Die Durchsichtigkeit der Metalle nimmt ab in der Reihenfolge: Eisen, Cobalt, Nickel.

Versuchsanordnung.

§ 20. Optischer Theil. Als Lichtquelle wurde meistens Sonnenlicht, häufig auch eine Serrin-Suisse'sche Bogenlampe benutzt, deren Licht durch eine Linse parallel gemacht wurde, sodann ein Nicol, resp. einen Lippich'schen Halbschattenpolarisator (nach v. Helmholtz[1]) durchsetzte, endlich durch den Electromagnet und die untersuchte Schicht, resp. Glasplatte das analysirende Nicol traf.

Letzteres war drehbar in einem Soleil'schen Kreise mit vorzüglicher Theilung, dessen Nonius 4 Minuten angab, jedoch auf 1 Minute geschätzt wurde. Es wurde durch ein ca. dreimal vergrösserndes Fernrohr beobachtet, welches ein-

1) Koepsel, Wied. Ann. **26.** p. 458. 1885.

gestellt wurde auf die Halbschattenvorrichtung, resp. auf die Metallschicht; als Beobachtungsstelle auf der letzteren wurden ca. 0,04 qcm grosse, möglichst gleichmässige Stellen gewählt, welche durch die kleine Oeffnung eines aufgeklebten Diaphragmas fixirt waren.

Wegen der geringen Durchsichtigkeit der Schichten konnte für sie von einer genaueren Messung nach der Halbschattenmethode keine Rede sein; es wurde daher das Polarisationsazimuth des durch die Metalle gegangenen Lichtes durch Auslöschung bestimmt. Man erhält nie völlige Extinction. Bei unerregtem Electromagnet liegt dies an Unvollkommenheiten der Nicols. Bei erregtem Electromagnet ist die Extinction merklich schlechter; dies kann herrühren von: 1. kleinen Löchern in der Schicht, 2. ungleicher Dicke der Schicht, 3. noch auftretender Dispersion. Ob dabei noch elliptische Polarisation auftritt, mag dahingestellt bleiben. Dies würde der Fall sein, wenn die beiden circularpolarisirten Strahlen in ungleichem Verhältniss absorbirt würden.

Für jede Azimuthbestimmung wurden 10 Einstellungen gemacht, welche oft erhebliche Abweichungen zeigten, namentlich bei den dickeren Schichten. Vor den Polarisator wurde ein dünnes rothes Glas aufgestellt.

Soweit Drehungen in Glas zu bestimmen waren, wurde die Messung mit dem Halbschattenapparat ausgeführt; bei Benutzung von Sonnenlicht wurden die beiden Hauptschnitte $1{,}5^0$ gegeneinander geneigt.

Die Genauigkeit war bei letzteren Messungen nur durch diejenige des Theilkreises beschränkt; eine einzige Einstellung genügte.

Mit dem dünnen vorgestellten rothen Glase trat noch starke Rotationsdispersion auf; es musste daher ein dickeres benutzt werden, welches anscheinend dieselbe Farbe hatte. In diesem Falle war die Drehung um 8 Proc. geringer als mit dem dünnen Glase und einem Argand-Brenner als Lichtquelle. Im Folgenden verstehe ich unter „rothem Lichte“ dasjenige, welches ein bestimmtes dünnes rothes Glas durchsetzt hatte und von einer so schwachen weissen Lichtquelle herstammte, dass sich keine merkliche Rotationsdispersion

mehr zeigte; wo nöthig, sind die Messungen reducirt auf diese Farbe, deren Wellenlänge ich unten angeben werde.

§ 21. Magnetischer Theil. Benutzt wurde ein grosser verticaler Electromagnet, dessen Rollenwiderstand ca. 3,5 Ohm betrug. Die spitzen Polstücke standen einander auf 0,5 cm Abstand gegenüber und waren in 0,4 cm lichter Weite durchbohrt. Der Electromagnet war bei einem noch mit Bunsen'schen Elementen zu erhaltenden Strome von 3,5 Ampère schon nahezu „gesättigt"; die Feldintensität betrug dabei ca. 14000 C.-G.-S. Mittelst eines Dynamostromes von 14 Amp. konnten dann noch Messungen in einem Felde von 17000 C.-G.-S.-Einheiten vorgenommen werden.

Die Feldintensitäten wurden, wie gewöhnlich, gemessen durch die Drehung in einer bestimmten etalonnirten Glasplatte. Diese und das Glasstück mit der Metallschicht waren auf einem zur optischen Axe des Apparates senkrechten verschiebbaren Schlitten befestigt; ihre Einstellung normal zur Axe geschah nach Augenmaass. Eine Schiefstellung bis zu 3^0 hatte übrigens auf die Drehung in der Metallschicht einen vernachlässigbaren Einfluss, wie ich mich durch den Versuch überzeugte. Vor den eigentlichen Messungen waren die Metallschichten schon des öfteren hin und her magnetisirt worden. Es wurde immer die doppelte Drehung bei Umkehrung des Stromes im Electromagnet bestimmt.

Für jede Metallschicht wurde das Verhältniss der Drehung in dem sie tragenden Glasstück zu derjenigen in der Etalonglasplatte in einem möglichst starken Felde bestimmt; es konnte dann für jedes beliebige Feld die erforderliche Correction wegen der Drehung im Glase subtrahirt werden.

Vorversuche.

§ 22. Das Spectrum des benutzten „rothen Lichtes" lag nahezu gerade zwischen den Linien $Li.\alpha$ und D; die Stelle der grössten Helligkeit entsprach der Wellenlänge:

$$\lambda = 6{,}44 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm},$$

wie durch Interpolation gefunden wurde; auf diese Wellenlänge beziehen sich alle Resultate.

Die Drehung für rothes Licht in der Etalonglasplatte wurde direct in einem und demselben magnetischen Felde verglichen mit derjenigen in einer 0,666 cm dicken Wasserschicht für Natriumlicht. Letztere betrug (selbstverständlich nach Abzug der Drehung in den Gefässwänden) 129,4 Min.

Hr. Arons fand die Verdet'sche Constante des Wassers für Natriumlicht bei 19° gleich 0,01300 Minuten pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials.[1]) Die benutzte Feldintensität war demnach:

$$\frac{129{,}4}{0{,}666\,.\,0{,}01300} = 14900 \text{ C.-G.-S.}$$

Dabei war die Drehung im Glase 92,7 Minuten; 1 Minute Drehung entspricht also in der benutzten Glasplatte für das rothe Licht eine Feldintensität von 161 C.-G.-S.-Einheiten. Mittelst dieses Factors sind die später angegebenen Feldintensitäten berechnet.

§ 23. Auf galvanoplastischem Wege erhaltenes Eisen, Cobalt und Nickel hat bekanntlich eine erhebliche Retentionsfähigkeit. Ich habe versucht, ob in einer Cobaltschicht, welche 4 Wochen unberührt geblieben war, also wohl alle Magnetisirung verloren hatte, eine merkliche residuelle Drehung aufträte, welche einer residuellen Magnetisirung entspräche.

Es müsste dann die vorher bestimmte Nullpunktseinstellung durch eine einseitige Magnetisirung geändert werden, also nachher verschoben scheinen. Wegen der überhaupt eintretenden uncontrolirbaren Nullpunktsverschiebungen habe ich eine solche residuelle Drehung nicht mit Sicherheit constatiren können; jedenfalls ist sie nicht grösser als etwa 5 Proc. der temporären Drehung.

Dies ist übrigens von vornherein zu erwarten, denn obwohl die Retentionsfähigkeit vermuthlich eine erhebliche ist, so tritt auch sofort nach Aufhören der äusseren Einwirkung eine magnetische Kraft $\mathfrak{H}_i = -4\pi\mathfrak{J}$ auf (§ 12), welche stark entmagnetisirend wirkt. Und es sind beide Factoren, Reten-

1) Arons, Wied. Ann. **24.** p. 180. 1885.

tionsfähigkeit und entmagnetisirende Kraft, welche die residuelle Magnetisirung bestimmen.

Ebensowenig konnte ich sicher nachweisen, dass die doppelte Drehung bei der ersten Stromcommutation verschieden sei von derjenigen, welche nach 10 Commutationen gemessen wurde.

Man macht also keinen erheblichen Fehler, wenn man die von Rowland mit ganz frischem Material erhaltenen Resultate auf die Schichten anwendet, welche schon einer Reihe magnetischer Einflüsse ausgesetzt worden waren.

§ 24. Die Drehung in einer grösseren Cobaltschicht wurde in einem Felde von ca. 8000 C.-G.-S. gleich 53,2 Minuten gefunden. Es wurde dann das Cobalt mit Salpetersäure weggeätzt bis auf eine kleine runde Stelle von ca. 0,3 cm Durchmesser, welche die beobachtete Stelle im Diaphragma gerade bedeckte. Nun erwies sich in genau demselben Felde die Drehung gleich 54,2 Minuten; die Differenz ist kleiner, als der wahrscheinliche Beobachtungsfehler, die Drehung ist also durch die Abätzung der nahen Cobalttheile nicht merklich geändert worden.

Da das magnetische Feld sicher im Umfange von 1 cm als homogen betrachtet werden darf und darüber hinaus langsam abnimmt, so beweist der Versuch:

Die nahe umliegenden, stark magnetischen Metalltheile haben auf die Drehung in einem kleinen begrenzten Stücke einer Metallschicht keinen merklichen Einfluss. Um so mehr werden etwaige weiter liegende magnetische Schichtenelemente auf dieselbe ohne Wirkung bleiben. Es folgt:

Die beobachtete Drehung in den benutzten Metallschichten ist derjenigen gleichzusetzen, welche stattfinden würde in einer unbegrenzten ebenen weichen Schicht von gleicher Dicke in einem zu dieser normalen homogenen Felde von derselben Intensität, wie das benutzte an der Beobachtungsstelle hatte.

Maximaldrehung pro Längeneinheit.

§ 25. Für elf möglichst gleichmässige, ca. 8 qcm grosse Schichten wurden die Drehungen an fünf verschiedenen Stellen

bei einer Feldintensität von 17000 C.-G.-S. bestimmt, wobei sie ihrem Maximalwerthe schon ausserordentlich nahe sind (§ 27). Es zeigten die 5 Werthe bei manchen Schichten bedeutende Abweichungen wegen der unvermeidlichen Ungleichmässigkeit der Dicke; ihr Mittel darf jedoch betrachtet werden als die zugehörige Drehung zu der durch Wägung erhaltenen mittleren Dicke der Schicht.

Einigermassen genaue Beobachtungen lassen sich nur anstellen bei Schichten, welche dünner sind als:

Nickel: $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm (Maximaldrehung 55′),
Cobalt: $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ „ („ 150′),
Eisen[1]): $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ „ („ 250′).

Bei Eisen können noch Drehungen bis zu 6° bei hellstem Sonnenlichte constatirt werden.[1])

Die Wägung geschah in der Weise, dass nach den optischen Beobachtungen auf zwei Wagen der Gewichtsverlust bestimmt wurde, welcher durch Abätzen der Metallschicht entstand. Die Gewichtsverluste variirten zwischen 0,2 und 0,7 mg; die Unterschiede der 2 Bestimmungen waren trotz aller Vorsichtsmaassregeln zwischen 5 und 25 Proc.

Als specifische Gewichte wurden angenommen: für Cobalt 8,6; für Nickel 8,9.

In den Tabellen 1 und 2 ist in der zweiten Columne die Dicke d angegeben; in der dritten die mittlere Maximaldrehung E, in der vierten die Maximaldrehung pro Längeneinheit Δ; überflüssige Decimalstellen sind weggelassen.

Tabelle 1. (Cobalt).

Nr.	d cm	E Minuten	Δ Min. pro cm.
1	$0{,}358 \cdot 10^{-5}$	44,8′	$125 \cdot 10^5$
2	0,610 „	53,8	89 „
3	0,659 „	91,1	138 „
4	0,736 „	82,3	113 „
5	0,890 „	112,3	126 „
6	1,238 „	148,8	120 „
			$119 \cdot 10^5$

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 195. 1886.

Tabelle 2. (Nickel).

Nr.	d cm	E Minuten	Δ Min. pro cm
1	$0{,}326 \cdot 10^{-5}$	20,6′	$63 \cdot 10^5$
2	0,591 „	41,9	71 „
3	0,700 „	32,9	47 „
4	0,897 „	38,4	43 „
5	1,019 „	55,6	55 „
			$54 \cdot 10^5$

§ 26. Die Werthe von Δ weichen natürlich stark voneinander ab, und zwar zeigt in beiden Tabellen Nr. 2 die grösste Abweichung; es war der betreffende Gewichtsverlust auch nur ca. 0,4 mg.

Indem den Zahlen Werthe beigelegt wurden, welche den Dicken proportional waren, ergab sich die zu unterst stehende Zahl als die wahrscheinlichste; dieselbe weicht vom arithmetischen Mittel fast nicht ab, und zwar für Cobalt (arithmetisches Mittel 117) und Nickel (arithmetisches Mittel 55,5) in entgegengesetztem Sinne; dies beweist, dass eine gesetzmässige Zu- oder Abnahme von Δ mit der Dicke nicht stattfindet.

Es gilt demnach auch für Cobalt und Nickel der Satz:

I. In Metallschichten ist die magnetische Maximaldrehung der Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes der Dicke proportional.

Die Maximaldrehung pro Längeneinheit ist für rothes Licht in

Nickel: $\Delta = 89\,000^0$ pro Centimeter,
Cobalt: $\Delta = 198\,000^0$ „ „ ,
Eisen[1]): $\Delta = 209\,000^0$ „ „ .

In Zinnoberkrystallen beträgt die natürliche Drehung für die äusserste ultraviolette Cadmiumlinie wahrscheinlich nicht viel weniger als 35000° pro Centimeter[2]); sie ist mit der magnetischen Maximaldrehung für rothes Licht in Nickel vergleichbar.

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 197. 1886.

2) Groth, Physikalische Krystallographie. p. 387. 1885, gibt für diese Linie im Quarz den Werth 2360° pro Centimeter, und nach Des Cloizeaux dreht Zinnober 15 mal stärker als Quarz (ebenda p. 382).

Drehungscurven.

§ 27. Für 3 Cobalt- und 3 Nickelschichten wurde die Abhängigkeit der Drehung von der Feldintensität bestimmt; sie wurde dazu in sieben verschiedenen Feldern gemessen; jedesmal wurde vorher und nachher die Feldintensität bestimmt, um den Einfluss etwaiger Stromänderungen zu eliminiren. Die einzelnen Einstellungen zeigten erhebliche Unterschiede; jedoch glaube ich, der aus den Beobachtungsreihen als Mittel entnommenen einfachen Drehung sicher zu sein auf 2 bis 4 Minuten, je nach der Dicke der Schicht.

Die Tabellen 3 und 4 geben die Endresultate. Die zweite Columne enthält die Feldintensität $\mathfrak{H}_a$, die dritte die zugehörige Transversalmagnetisirung $\mathfrak{J}$ einer unbegrenzten Platte des betreffenden Metalles, welche den ausgezogenen Curven der Fig. 2 entnommen ist und für das von Rowland untersuchte Material gilt, dessen chemische Zusammensetzung (§ 14) angegeben ist.

In der vierten Columne sind die beobachteten Drehungen ε verzeichnet, welche nach § 24 denjenigen in der unbegrenzten Schicht gleich sind. Das Verhältniss $\varepsilon/\mathfrak{J}$ ergibt sich nun als nahezu constant; die Uebereinstimmung lässt sich graphisch am besten übersehen, und es wurde daher die Curve ermittelt, deren Ordinaten denjenigen der Magnetisirungscurve proportional sind, und welche den Beobachtungen am besten entspricht. Da, wie schon bemerkt, die Gleichung der letzteren Curve unbekannt ist, musste dies in der Weise geschehen, dass erst der Quotient $\varepsilon/\mathfrak{J}$ berechnet wurde; jedem Quotienten wurde dann ein der entsprechenden Drehung proportionaler Werth beigelegt, und so der wahrscheinlichste Quotient ermittelt; durch Multiplication der Magnetisirung $\mathfrak{J}$ mit diesem Werthe wurde die gesuchte Curve erhalten.

Ihre Ordinaten, die berechneten Drehungen ε, findet man in der fünften Columne, und die Differenzen gegen die beobachteten in der sechsten.

Tab. 3 ist in Fig. 4, Tab. 4 in Fig. 5 graphisch aufgetragen; die punktirten Linien stellen die berechneten Werthe dar; es ist zu bemerken, dass die Abscisse des

„Biegepunktes“ immer dieselbe bleibt, da die proportionalen Aenderungen der Ordinaten auf sie keinen Einfluss haben.

Die beobachteten Punkte sind in üblicher Weise durch gerade Linien verbunden; selbstverständlich verdienen bei einer Beurtheilung des Curvenverlaufs nicht diese letzteren Beachtung, sondern die Punkte.

Tabelle 3. (Cobalt).

Nr.	$\mathfrak{H}_a$ C.-G.-S.	$\mathfrak{J}$ C.-G.-S.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
			Co I		
1	2110	169	5,6′	3,3′	−2,3′
2	4190	334	5,6	6,6	+1,0
3	6170	490	9,4	9,6	+0,2
4	8070	652	12,6	12,8	+0,2
5	10200	777	14,9	15,3	+0,4
6	13200	860	14,6	17,0	+2,4
7	17000	871	16,4	17,1	+0,7
	∞	880	—	17,3	—
			Co II		
1	2330	186	8,9′	10,4′	+1,5′
2	4870	388	21,4	21,3	−0,1
3	7580	596	35,1	32,8	−2,3
4	9230	711	36,9	39,1	+2,2
5	12000	846	43,8	46,5	+2,7
6	14700	867	48,6	47,6	−1,0
7	16900	871	50,0	47,9	−2,1
	∞	880	—	48,2	—
			Co III		
1	2030	161	17,7′	15,8′	−1,9′
2	4570	365	37,3	35,8	−1,5
3	6720	532	45,2	52,2	+7,0
4	8620	671	65,0	65,9	+0,9
5	11300	830	77,5	81.4	+3,9
6	13700	864	89,4	84,8	−4,6
7	17100	871	88,3	85,4	−2,9
	∞	880	—	86,3	—

Tabelle 4. (Nickel).

			Ni I		
1	2290	182	8,2′	6,4′	−1,8′
2	4140	329	12,2	11,6	−0,6
3	7450	489	17,0	17,3	+0,3
4	9140	491	15,3	17,3	+2,0
5	12100	492	17,8	17,4	−0,4
6	14600	492	17,0	17,4	+0,4
7	16900	493	16,6	17,5	+0,9
	∞	494	—	17,5	—

Nr.	$\mathfrak{H}_a$ C.-G.-S.	$\mathfrak{J}$ C.-G.-S.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
			Ni II		
1	2160	172	12,6′	9,8′	−2,8′
2	4100	326	18,7	18,6	−0,1
3	5550	436	23,0	24,9	+1,9
4	7290	488	24,9	27,8	+2,7
5	11600	492	27,8	28,1	+0,3
6	14600	492	28,7	28,1	−0,6
7	17100	493	29,3	28,2	−1,1
	∞	494	—	28,2	—
			Ni III		
1	1530	122	19,3′	13,0′	−6,3′
2	3560	282	35,7	30,1	−5,6
3	5390	425	47,1	45,4	−1,7
4	7870	490	47,2	52,3	+5,1
5	10400	492	49,6	52,4	+2,8
6	13400	492	46,3	52,5	+6,2
7	17200	493	47,0	52,6	+5,6
	∞	494	—	52,7	—

Discussion.

§ 28. Eine Betrachtung der Tabellen und Curven führt zu dem Schlusse:

Für sämmtliche Cobaltschichten sind die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Drehungen kleiner als die möglichen Beobachtungsfehler (Co III Nr. 3 enthält augenscheinlich einen grösseren Fehler). Für Ni I und Ni II ebenfalls.

Ni III zeigt Abweichungen, welche nicht mehr ausschliesslich durch Fehler bedingt sein können; jedoch ist der Charakter der beobachteten Curve unverkennbar derselbe wie derjenige der berechneten; nur die Abscisse des Biegepunktes ist kleiner, ca. 5500 statt 6200; dies ist vollkommen erklärlich durch die verschiedene chemische Zusammensetzung von Rowland's Ringen und meinen Schichten (§ 17), und theilweise vielleicht auch durch die verschiedene magnetische Vorgeschichte.

Einige Curven scheinen beim Biegepunkte weniger scharf gebogen als die berechneten; dies ist ganz unwesentlich und, wie schon bemerkt, zu erklären durch die sehr wahrschein-

liche Annahme einer starken Retentionsfähigkeit der Schichten (§ 17).

Beobachtung und Berechnung zeigen demnach eine genügende Uebereinstimmung, welche zur Aufstellung des Satzes berechtigt:

II. In magnetisch weichen Cobalt- und Nickelschichten ist die Drehung der Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes der Transversalmagnetisirung proportional.

In directerer Weise wird sich dieses Ergebniss kaum prüfen lassen.

§ 29. Es liegt nahe, diesen Satz am Verhalten des Eisens zu prüfen; hier tritt die Schwierigkeit auf, dass für kohlenfreies Eisen keine für diesen Zweck brauchbaren magnetischen Messungen vorliegen. Ich war daher genöthigt, Rowland's Angaben für das kohlenhaltige „Burden's best" Eisen zu vergleichen mit den Kundt'schen magnetooptischen Messungen für galvanoplastische Schichten.

Die Curven sind genau nach demselben Verfahren berechnet, wie es oben (§ 27) angegeben, und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Wie zu erwarten war, stimmen Beobachtung und Berechnung nicht so gut wie bei Cobalt und Nickel; es zeigen jedoch die beobachteten Punkte eine Lagerung, deren Charakter wieder derselbe ist (Fe I Nr. 2 enthält augenscheinlich einen grösseren Fehler), und zwar ist die Abscisse des Biegepunktes ca. 15000 statt 17440, also 15 Proc. kleiner als die berechnete. Inwiefern dieser Unterschied durch die chemische Verschiedenheit zu erklären ist, lässt sich nicht übersehen.

Die Abweichung kann aber auch vollständig oder theilweise aus anderen Gründen erklärt werden. Nach einer gefälligen Mittheilung von Herrn Prof. Kundt sind die Bestimmungen des Feldes bei seinen ersten Untersuchungen mehr gemacht worden, um eine angenäherte Orientirung über dessen Grösse zu erhalten, als um dessen absoluten Werth genau zu ermitteln.

Namentlich die Umrechnung der Verdet'schen Constante des Wassers wegen der Rotationsdispersion von Na-

triumlicht auf rothes Licht[1]) nach Verdet's Angaben kann ungenau sein; es gibt u. a. H. Becquerel für diese Dispersion zwischen den *C*- und *D*-Linien schon einen um 4 Proc. verschiedenen Werth an (0,77 statt 0,80).[2]) Wie oben bemerkt (§ 20), kann die Rotationsdispersion zwischen dem durch verschieden dicke, dem Auge wenig verschieden scheinende rothe Gläsern gegangenen Lichte 8 Proc. betragen.

Es ist daher sehr möglich, dass die angegebenen Feldintensitäten erheblich von den wirklich benutzten abweichen, und eine solche Abweichung zugleich mit der von der chemischen Verschiedenheit herrührenden würde die Abscisse des Biegepunktes entsprechend ändern. Dies tritt aus Tab. 5 deutlich hervor, wo die Feldintensitäten um 15 Proc. grösser angenommen sind; die Anordnung der Columnen ist dieselbe wie für die Tab. 3 und 4.

Tabelle 5. (Fe III).

Nr.	$\mathfrak{H}_a$ C.-G.-S.	$\mathfrak{J}$ C.-G.-S.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
1	5300	422	107,4′	90,4′	−17,0′
2	10800	862	190,2	184,6	− 5,6
3	16100	1279	264,6	274,0	+ 9,4
4	20900	1386	290,1	297,0	+ 6,9
5	33600	1389	291,3	298,1	+ 6,8
	∞	1390	—	298,4	—

Wie ersichtlich, stimmen Beobachtung und Berechnung nunmehr genügend überein. Es ist also kein Grund vorhanden, zu bezweifeln, dass der aufgestellte Satz II auch für Eisen gelte.

In Fig. 3 ist noch die von Hrn. Kundt für die Reflexion an Eisen gegebene Curve dargestellt; wie es scheint, ist auch diese Drehung numerisch proportional der Magnetisirung.

Folgerungen.

Theoretischer Ausdruck.

§ 30. Es lässt sich für die Erfahrungthatsachen ein theoretisch einfacher Ausdruck gewinnen; irgend welche hypothetische Annahmen werden dazu nicht gemacht werden.

1) Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 195. 1886.
2) Wiedemann, Electricität. **3.** p. 935.

Hingegen ist es gerechtfertigt, das gefundene Resultat ohne weiteres auszudehnen auf strahlende Energie jeglicher Wellenlänge, statt sich zu beschränken auf Licht von der Wellenlänge $6{,}44 . 10^{-5}$ cm.

Experimentell ist nachgewiesen, dass die Drehung der Polarisationsebene der normal durchgehenden Strahlung in weichen Eisen-, Cobalt- und Nickelschichten proportional der Dicke und der Magnetisirung ist:

(3) $$\varepsilon = \Psi \times (\mathfrak{J} . d),$$

wo Ψ eine näher zu besprechende Constante ist.

Da die Magnetisirung eine gleichförmige (§ 13), so ist das Product $(\mathfrak{J} . d)$ gleich der Zunahme des Magnetisirungspotentials von einer Seite der Schicht zur anderen. Das Resultat bleibt wahr für eine beliebig dünne Schicht, also:

Die Drehung für die normal durchgehende Strahlung ist in einer isotropen einfachen magnetischen Schale deren Stärke proportional:

(4) $$\varepsilon = \Psi . \varphi.$$

Dies gilt auch noch, wenn die Strahlung nicht normal durchgeht, weil in einer schiefen Richtung die Magnetisirungscomponente allerdings geringer ist, die durchlaufene Strecke aber im selben Verhältniss länger.

Selbstverständlich wird hier blos die rein magnetische Drehung gemeint, welche die geradlinigen Schwingungscomponenten der durchgehenden Strahlung in der Schicht selbst erfahren; eine Drehung oder eine elliptische Polarisation an den Grenzen ist nicht in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen.

Mittelst eines einfachen Summirungsverfahrens kann obige Behauptung ohne weiteres ausgedehnt werden auf complexe magnetische Schalen und allgemein auf inductiv lamellar magnetisirte Körper. Wobei für „Stärke" zu lesen ist „Magnetisirungspotential"; letzteres besteht nur in einem derartig magnetisirten Körper und ist gleich der Summe der Stärken der durchlaufenen constituirenden einfachen Schalen (nebst einer Constanten).

Zu den lamellar magnetisirten Körpern gehören nun in erster Reihe sämmtliche inductiv magnetisirte Substanzen von

geringer Susceptibilität. Hr. Kundt[1]) hat schon bemerkt, dass für solche Körper die Drehung der Magnetisirungscomponente proportional zu setzen sei, wenigstens soweit die vorhandenen Messungen gehen.

Die stark magnetischen Körper sind alle sehr undurchsichtig. Eine Drehung der Polarisationsebene ist in ihnen überhaupt nur zu constatiren, wenn sie die Gestalt äusserst dünner Schichten haben. Man überzeugt sich leicht, dass solche immer lamellar magnetisirt werden, wie auch ihre Dicke sich ändern mag, und in welcher Weise sie auch in einem beliebigen Felde aufgestellt werden. Die Beschränkung auf lamellare Magnetisirung schadet also der Allgemeinheit des aufzustellenden Satzes nicht.

§ 31. Maxwell hat die seiner Zeit bekannten Gesetze zusammengefasst in einen Satz, welcher mit einigen unwesentlichen Aenderungen lautet:

„Die Drehung ist algebraisch gleich der Abnahme des magnetischen Potentials von der Eintritts- zur Austrittsstelle der Strahlung, multiplicirt mit der Verdet'schen Constante.“[2])

Da die Erscheinungen in Eisen, Cobalt und Nickel sich diesem Satze nicht fügen, wäre statt dessen folgender aufzustellen:

III. Die magnetische Drehung der geradlinigen Schwingungscomponenten der in beliebiger Richtung durch einen isotropen, weichen, lamellar magnetisirten Körper gehenden Strahlung ist algebraisch gleich der Zunahme des Magnetisirungspotentials von der Eintritts- zur Austrittsstelle, multiplicirt mit einer Constanten Ψ.

$$\varepsilon = \Psi . \Phi . \tag{5}$$

Der Zusatz „algebraisch“ soll ausdrücken, dass nicht nur die Drehung dem betreffenden Vector numerisch proportional ist, sondern dass auch ihr Sinn, auf die Richtung des Vectors bezogen (§ 4), durch das Zeichen der Constante gegeben ist.

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 192. 1886.
2) Maxwell, Treatise. 2. Ed. 2. p. 411.

So ist beispielsweise für Wasser:

1) die Verdet'sche Constante positiv; der Sinn der Drehung ist positiv, bezogen auf die Richtung der Abnahme des magnetischen Potentials (die Richtung des magnetischen Feldes);

2) die Constante Ψ negativ; der Sinn der Drehung ist negativ, bezogen auf die Richtung der Zunahme des Magnetisirungspotentials (die Richtung der Magnetisirung).

§ 32. Die Constante Ψ ist eine physikalische Grösse von der Dimension $[L^{-\frac{1}{2}}M^{-\frac{1}{2}}T]$. In einer gegebenen Substanz ist sie eine experimentell noch näher zu bestimmende Function von der Wellenlänge der durchgehenden Strahlung und vielleicht auch von der Temperatur.

Sie hat in allen chemischen Verbindungen einen endlichen positiven oder negativen Werth. Gemenge, resp. Lösungen zeigen wahrscheinlich ein complicirteres Verhalten, und es ist möglich, dass darin das Verhältniss Ψ in eine rein mathematische Constante übergehen würde, welche Null und unendlich werden könnte. Dies liesse sich nur auf experimentellem Wege entscheiden; und es empfiehlt sich daher vorläufig, die Betrachtung von Lösungen auszuschliessen, und die Constante Ψ einstweilen nicht zu benennen; ihre Definition lautet:

Die Constante Ψ für eine Strahlung von bestimmter Wellenlänge ist algebraisch gleich der Drehung, welche die Polarisationsebene einer solchen Strahlung um die Magnetisirungsrichtung erfahren würde, wenn sie eine Platte von der Dicke Eins und der Transversalmagnetisirung Eins senkrecht durchsetzte.

Drehung in verschiedenen Substanzen.

§ 33. Auch vom praktischen Standpunkte aus empfiehlt sich die Einführung der Constanten Ψ für Eisen, Cobalt und Nickel, wofür es keine Verdet'sche Constante gibt. Für andere Substanzen ist selbstverständlich die Verdet'sche Constante bis jetzt für viele Zwecke brauchbarer. Wenn letztere für eine Substanz bekannt ist, so braucht man zur Ermittelung der Constanten Ψ nur noch die relative Sus-

ceptibilität gegen Wismuth zu bestimmen, was ja ziemlich einfach ausführbar ist.

Es ist die Constante Ψ gleich der Verdet'schen Constante dividirt durch die absolute Susceptibilität:

(6) $$\Psi = \omega / \varkappa;$$

für alle diamagnetischen Körper hat sie also das Vorzeichen entgegengesetzt demjenigen der Verdet'schen Constante.

Für die Eisen-, Cobalt- und Nickelschichten erhält man die Constante Ψ, indem man die Drehung pro Längeneinheit dividirt durch die zugehörige Magnetisirung. Die Resultate sind in Tab. 6 verzeichnet; in der dritten Columne stehen die Maximaldrehungen pro Längeneinheit Δ in Bogenmaass (§ 26); in der vierten die Wellenlängen λ. In der fünften die Maximaldifferenz δn der Brechungsindices für die beiden entgegengesetzt circularpolarisirten Strahlen; dieselbe ist berechnet aus der Gleichung $\delta n = \Delta . \lambda / \pi$. In der sechsten Columne sind die Magnetisirungen $\mathfrak{J}$ verzeichnet, welche zu den in der zweiten gegebenen Feldern $\mathfrak{H}_a$ gehören; diese weichen von den Maximalwerthen nur äusserst wenig ab. Endlich findet man in der siebenten Columne die Constante $\Psi = \Delta / \mathfrak{J}$.

Tabelle 6.

Metall	$\mathfrak{H}_a$ C.-G.-S.	Δ Bogenm.	λ cm	δn	$\mathfrak{J}$ C.-G.-S.	Ψ C.-G.-S.
Fe	30000	+3650	$6{,}56 . 10^{-5}$	0,078	+1389	+2,63
Ni	17000	+1560	6,44 . „	0,032	+ 493	+3,15
Co	17000	+3470	6,44 . „	0,071	+ 871	+3,99

§ 34. In Tab. 7 gebe ich die Constante Ψ für 12 Substanzen in absolutem Maasse an, natürlich unter Benutzung von Bogenmaass für die Drehungen.

In der dritten Columne ist die absolute Susceptibilität verzeichnet; dieselbe ist für Wismuth[1]) $-1{,}415 . 10^{-5}$; daraus sind die Zahlen für die anderen Substanzen nach Faraday's Angaben[2]) berechnet.

1) v. Ettingshausen, W[illegible] 272. 1882.
2) Faraday, Exp. Res[illegible]

Tabelle 7.

Nr.	Substanz	$\varkappa$	ω C.-G.-S.	λ cm	Ψ C.-G.-S.
1	Cobalt	—	—	$6{,}44 \cdot 10^{-5}$	+ 3,99
2	Nickel	—	—	6,44 . „	+ 3,15
3	Eisen	—	—	6,56 . „	+ 2,63
4	Sauerstoff; 1 atm.	$+0{,}0126 \cdot 10^{-5}$	$+0{,}000\,179 \cdot 10^{-5}$ [1]	5,89 . „	+ 0,014
5	Schwefelsäure	−0,0751 . „	+0,302 . „ [2]	5,89 . „	− 4,0
6	Wasser	−0,0694 . „	+0,377 . „ [4]	5,89 . „	− 5,4
7	Salpetersäure	−0,0633 . „	+0,356 . „ [2]	5,89 . „	− 5,6
8	Alkohol	−0,0566 . „	+0,330 . „ [3]	5,89 . „	− 5,8
9	Aether	−0,0541 . „	+0,315 . „ [3]	5,89 . „	− 5,8
10	Arsenchlorür	−0,0876 . „	+1,222 . „ [2]	5,89 . „	−14,9
11	Schwefelkohlenstoff	−0,0716 . „	+1,222 . „ [5]	5,89 . „	−17,1
12	Faraday's Glas, geschmolzen	−0,0982 . „	+1,738 . „ [2]	5,89 . „	−17,7

Die vierte Columne gibt die Verdet'sche Constante; absolut ist dieselbe für Wasser[4]) und Schwefelkohlenstoff[5]) bekannt; die übrigen Werthe sind nach verschiedenen relativen Angaben berechnet. In der fünften Columne findet man die Wellenlänge der Strahlung, wofür die Constanten Ψ der sechsten Columne gelten; letztere sind erhalten, indem die vierte Columne durch die dritte dividirt wurde.

§ 35. Interessant wäre es gewesen, auch für andere Verbindungen, welche Eisen, Cobalt, Nickel und andere magnetische Metalle enthalten, die Constante Ψ zu ermitteln; dafür liegen leider keine genügenden Angaben vor, und zudem sind diese Substanzen immer untersucht als Lösungen, welche vorläufig ausgeschlossen bleiben (§ 32).

Das Verhalten von concentrirter Eisenchloridlösung (ca. 60 Proc. Salz) kann man aber sicher betrachten als in weit überwiegendem Maasse von dem Salze bedingt; dessen Sus-

1) H. Becquerel; Wiedemann, Electricität. 3. p. 942.
2) H. Becquerel; Wiedemann, Electricität. 3. p. 932.
3) de la Rive; Wiedemann, Electricität. 3. p. 926.
4) Arons, Wied. Ann. 24. p. 180. 1885.
5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 37. p. 146. 1884.

ceptibilität[1]) und Verdet'sche „Constante"[2]) sind, wie es scheint, nicht ganz constant. Vernachlässigt man die Abweichungen, so findet man mit dem von Borgmann[3]) angegebenen Werthe der Susceptibilität $[+ 4{,}88 . 10^{-5}]$ die Constante Ψ für rothes Licht ungefähr gleich $- 0{,}3$ C.-G.-S. Dieser Werth liegt demjenigen für festes Eisenchlorid wohl ziemlich nahe und ist auffallend gering.

§ 36. Das Zeichen der Constante Ψ kann für eine grosse Menge von Substanzen angegeben werden[4]); es ist:

Positiv für Eisen, Cobalt, Nickel, Sauerstoff; alle Salze von Nickel, Cobalt und Mangan (magnetisch).

Negativ für alle magnetischen Eisensalze; auch für das diamagnetische Kaliumeisencyanür, Arsenchlorür, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Alkohol, Aether, Wasser, Glas und die grosse Mehrzahl der anderen diamagnetischen Substanzen.

Allgemein kann bis jetzt nur ausgesagt werden:

Positiv für magnetische Elemente.

Negativ für diamagnetische Verbindungen, welche keine Bestandtheile enthalten, die in freiem Zustande magnetisch sind.

Für Verbindungen mit magnetischen und diamagnetischen Bestandtheilen (Sauerstoffverbindungen, Eisensalze, Nickelsalze etc. etc.) hebt sich kein Gesetz hervor, was das Zeichen der Constanten Ψ betrifft.

Es werden sich vielleicht Beziehungen zwischen der Constanten Ψ und anderen optischen Eigenschaften der Körper aufstellen lassen; sie ist nicht proportional dem Ausdrucke $n^2 (n^2 - 1)$, wo n der Brechungsindex ist.

Die Körper mit anomaler magnetischer Rotationsdispersion, nämlich Eisen, Cobalt, Nickel[5]) und Sauerstoff[6]) haben

---

1) Wiedemann, Electricität. **3.** §§ 953—955.

2) Stscheglajeff, Wied. Ann. **28.** p. 177. 1886.

3) Borgmann, Beibl. **3.** p. 812. 1879.

4) Siehe Mascart et Joubert, Électricité et Magnétisme **2.** p. 864. Ueber viele Substanzen herrscht noch Zweifel.

5) Kundt, Wied. Ann. **23.** p. 237. 1884.

6) Becquerel, Wiedemann, Electricität. **3.** p. 942.

auch alle eine positive Constante Ψ; ob dieser Zusammenhang allgemein gilt, mag dahingestellt bleiben.

Schluss.

§ 37. Ebenso wie früher die Poisson'sche Hypothese der zwei Fluida und die ursprüngliche Ampère'sche Annahme der Molecularströme fallen mussten, als Joule[1]) und J. Müller ein Maximum der Magnetisirung nachgewiesen hatten, so scheitern jetzt an dem von Hrn. Kundt gefundenen Maximum der magnetischen Drehung die bisherigen Erklärungsversuche für diese Erscheinung.

Die aus der electromagnetischen Lichttheorie sich ergebende Gleichung Maxwell's[2]) und die auf dem Hall'schen Phänomen fussende Theorie von Rowland[3]) sind im Einklang mit dem Verdet'schen Experimentalgesetz, deuten also auf ein Maximum nicht hin.

Der Zusammenhang zwischen Drehung und Magnetisirung legt die Vermuthung nahe, dass letztere die directe Ursache der Drehung sei.

Die magnetische Drehung ist in erster Instanz schon auf circulare Doppelbrechung zurückgeführt.[4])

Für die Magnetisirungserscheinungen ist die einzige plausibele, wenn auch unvollkommene, Erklärung in der Hypothese der drehbaren Elementarmagnete zu suchen[5]); letztere werden entweder auf Sir W. Thomson's „molecular vortices" oder auf die Ampère'schen „Molecularströme" zurückgeführt.

Danach würde man nun geneigt sein, die circulare Doppelbrechung direct in Beziehung zu bringen zu den „vortices", resp. den „Molecularströmen".

Es scheint mir aber jetzt noch an genügenden experimentellen Anhaltspunkten für die Ausarbeitung einer darauf sich basirenden Theorie zu fehlen.

1) Joule's scientific papers (reprint) **1.** p. 13.

2) Maxwell, Treatise 2. Ed. **2.** p. 424.

3) Rowland, Phil. Mag. (5) **9.** p. 432. 1880.

4) Righi, Nuovo Cim. (3) **3.** p. 212. 1878 u. Cornu, Compt. rend. **92.** p. 1365. 1881 u. **99.** p. 1045. 1884.

5) Maxwell, Treatise 2. Ed. Chapters VI, XXI, XXII.

Es wird nicht überflüssig sein, hervorzuheben, dass die Proportionalität von Magnetisirung und Drehung nicht bestimmt beweist, dass letztere eine unmittelbare Wirkung der Magnetisirung sei. Dies geht aus folgender Analogie klarer hervor, welche zugleich den Ideengang vorliegender Arbeit resumirt:

§ 38. Eine magnetisch weiche Schicht wurde zwischen den Polen eines mit zwei Nicols versehenen Electromagneten aufgestellt.

Die Schicht hatte die Dicke Eins und bestand aus dem Metalle *M*.

Beobachtet wurde mit Licht von der Wellenlänge λ.

$\mathfrak{H}$ war die Feldintensität.

$\mathfrak{J}$ die Magnetisirung der Metallschicht.

δ die am Analysator abgelesene Drehung.

Frühere Versuche hatten ergeben:

$$\delta = f(\mathfrak{H}, \lambda), \quad \mathfrak{J} = \varphi(\mathfrak{H}).$$

Es wurden dann für das Metall *M* mit einem bestimmten Werthe von λ die Werthe von δ und $\mathfrak{J}$ bei verschiedenen $\mathfrak{H}$ gemessen, resp. aus vorhandenen Messungen berechnet und die Functionen f und φ graphisch aufgetragen.

Sie zeigten einen eigenthümlichen Verlauf, der nicht analytisch ausgedrückt werden konnte. Es stellte sich aber heraus, dass die Ordinaten

Ein Thermometer und ein Siemens'sches Electrodynamometer wurden in ein thermisch isolirtes Calorimeter eingetaucht.

Die Spiralfeder des Electrodynamometers bestand aus dem Metalle *M*.

Die Höhe ihres Schraubenganges war λ.

$\mathfrak{H}$ war die Stromintensität.

$\mathfrak{J}$ die am Thermometer abgelesene Temperaturzunahme.

δ der am Theilkreise abgelesene Torsionswinkel.

Vorversuche hatten ergeben:

$$\delta = \chi(\mathfrak{H}, \lambda), \quad \mathfrak{J} = \psi(\mathfrak{H}).$$

Es wurden dann für das Metall *M* mit einem bestimmten Werthe von λ die Werthe von δ und $\mathfrak{J}$ bei verschiedenen $\mathfrak{H}$ am Theilkreise, resp. am Thermometer abgelesen und die Functionen χ und ψ graphisch aufgetragen.

Sie zeigten eine parabolische Form, die durch eine einfache Gleichung ausgedrückt werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die Ordinaten

proportional waren. Daraus wurde geschlossen:

$$\delta = \Psi(\lambda) . \mathfrak{J}.$$

Da über den inneren magnetooptischen Mechanismus der Schicht nichts bekannt war, so fragte es sich, ob $\mathfrak{J}$ etwa die directe Ursache von δ wäre.

Um dies zu entscheiden, musste $\mathfrak{J}$ unabhängig von $\mathfrak{H}$ variabel gemacht werden.

Dies war nicht ausführbar, da eine residuelle, von $\mathfrak{H}$ unabhängige, Magnetisirung nicht zum Auftreten gebracht werden konnte. Die Frage blieb unentschieden.

proportional waren. Daraus wurde geschlossen:

$$\delta = \Psi(\lambda) . \mathfrak{J}.$$

Da der innere electrothermische Mechanismus des Apparates als unbekannt vorausgesetzt war, so fragte es sich, ob $\mathfrak{J}$ etwa die directe Ursache von δ wäre.

Um dies zu entscheiden, musste $\mathfrak{J}$ unabhängig von $\mathfrak{H}$ variabel gemacht werden.

Dazu wurde der Apparat auf einen Brenner gestellt; $\mathfrak{J}$ nahm zu; δ blieb aber unverändert. Daraus folgte, dass $\mathfrak{J}$ nicht die unmittelbare Ursache von δ war.

§ 39. Ausser der Bestimmung der Constanten Ψ als Function von der Wellenlänge und vielleicht von der Temperatur (§ 32), lassen sich von Versuchen über das durch Metallschichten transmittirte Licht kaum noch Aufschlüsse erwarten, da, wie gesagt, ihre permanente Magnetisirung unmöglich zu sein scheint.

Von diesem Einwande ist die Drehung bei der Reflexion an Magneten frei; wie am Schlusse des § 29 bemerkt wurde, scheint diese der Magnetisirung ebenfalls proportional zu sein.

Hinsichtlich der experimentellen Erforschung letzterer Erscheinung bestehen noch verschiedene Lücken, zu deren theilweiser Ausfüllung ich vielleicht später beizutragen Gelegenheit haben werde.

Vorliegende Messungen wurden im Jahre 1886 ausgeführt. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Kundt für seine gütige Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Mai 1887.

XIII. *Ueber die auf Wasser gleitenden electrischen Funken; von J. Spiess.*

(Auszug aus der Dissertation des Verfassers.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 6—7.)

Seit der Entdeckung der sogenannten Lichtenberg'schen Staubfiguren und der Karsten'schen Ringfiguren hat man stets die Hoffnung gehegt, dieselben zur Erklärung des Wesens der Electricität, zumal des wunderbaren Vorgangs bei der electrischen Entladung zu verwerthen. Doch scheint bis jetzt noch keine von den zahlreichen Theorien, die man hierüber aufgestellt hat, und unter welchen diejenige des Hrn. W. v. Bezold besonders hervorgehoben zu werden verdient[1]), sich einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen. Auch in Bezug auf die sogenannten electrischen Funkenbilder, welche Hr. K. Antolik[2]) und fast gleichzeitig Hr. de Waha[3]) entdeckt und beschrieben haben, wurden die Erwartungen, dass sie zur Erklärung der electrischen Entladung verwendet werden könnten, bis jetzt noch getäuscht. Vielmehr glauben Hr. E. Mach und Hr. Wosyka[4]) den Nachweis geliefert zu haben, dass jene Figuren akustischen Ursprungs sind, und man hat sie demnach zu anderen Zwecken (z. B. zu Zeitmessungen) benutzt.

Von den einzelnen Theilen der Funkenbilder haben die helleren kometenschweifähnlichen Zeichnungen, welche sich, unregelmässig angeordnet, senkrecht auf die Längsrichtung des Funkens nach aussen oft weit hinausziehen und welche in den genannten Abhandlungen bald kegelförmige Ausläufer oder lichte Schattirung, bald V-förmige Streifen genannt werden, am meisten die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. Dieselben werden theils als Wirkungen der Induction, theils als Ergebnisse der Interferenz erklärt, wie aus

1) v. Bezold, Pogg. Ann. **144.** p. 337. 1871.

2) K. Antolik, Pogg. Ann. **151.** p. 127. 1874.

3) de Waha, Publications de l'institut de Luxembourg **14.** p. 24, 65. 1874.

4) E. Mach u. Wosyka, Pogg. Ann. **156.** p. 407. 1875.

den bereits citirten[1]) und aus den Abhandlungen des Hrn. A. Peters[2]) hervorgeht. Dagegen glaube ich annehmen zu können, dass von den Spitzen der dreieckigen Ausläufer eine heftigere Bewegung als von den anderen Punkten der Funkenbahn ausgeht, dass dieselben also Hauptexplosionscentren sind, was vor allem aus den Versuchen auf einer Wasserfläche deutlich hervorgeht. Auch schloss ich, dass die von Hrn. de Waha[3]) beschriebenen Ringfiguren mit den genannten Ausläufern in einem engen Zusammenhang stehen müssten, und ich versuchte deshalb, die Ringfiguren und die Funkenbilder gleichzeitig herzustellen. Nach mehreren vergeblichen Versuchen auf festen Oberflächen probirte ich es mit einer Flüssigkeitsoberfläche. Bestreut man nämlich Wasser mit Lycopodiumsamen, so haftet ein Theil desselben fest, während die darüber befindlichen Schichten nur leicht aufliegen und sich durch den geringsten Lufthauch wegblasen lassen. Als ich so das Experiment wiederholte, gelang dasselbe vollkommen; der Funken glitt nicht nur über die Wasserfläche, sondern er hinterliess auch deutliche Spuren ähnlich den Antolik'schen Bildern, und die Ringfiguren entstanden ebenfalls, wenn auch nicht so schön wie auf einer Platte.

Bevor ich jedoch auf die Beschreibung meiner Experimente näher eingehe, möchte ich noch auf einen Punkt hinweisen, der Beachtung verdient. Es fiel mir nämlich auf, dass, während die Funken der Batterie nur wenige Millimeter lang waren, die gleitenden diesen Betrag um das Zehnfache und mehr übertrafen. Dieser Umstand ist von allen Physikern, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, gar nicht beachtet worden, mit Ausnahme des Hrn. de Waha[4]), der indess die Sache nicht weiter verfolgt zu haben scheint. Die Anordnung der Apparate zu den Experimenten war die denkbar einfachste. Als Electricitätsquelle dienten Holtz'sche Influenzmaschinen; es waren deren zwei, eine

1) cf. auch Pogg. Ann. **154**. p. 14. 1875.
2) A. Peters, Pogg. Ann. **156**. p. 397, 403. 1875.
3) de Waha, Publications de l'inst. de Luxembourg.
4) de Waha, l. c.

kleinere mit einer beweglichen Scheibe von dem Durchmesser 302 mm und eine grössere mit zwei rotirenden Scheiben, deren Durchmesser 607 mm betrugen. Mit den Polen derselben war die Batterie und mit dieser die Arme des allgemeinen Henley'schen Entladers verbunden, unter den Polkugeln schliesslich befand sich die Wasserfläche. Die Entfernung des negativen Poles vom Wasser musste ein wenig kleiner genommen werden als die des positiven; dies ist der einzige Unterschied, welchen ich zwischen den beiden Electricitäten wahrgenommen habe. Die Maschine wurde stets so lange gedreht, bis sich entweder die Batterie von selbst entlud, oder durch das Aufhören des Zischens in jener angezeigt wurde, dass sie sich nicht weiter laden lasse. Die gleitenden Funken entstehen nicht unter allen Umständen; ist die Entfernung der Polkugeln zu klein, so erfolgt die Entladung durch die Luft, ist sie zu gross, so findet nur ein Ausgleich zwischen den Kugeln und dem Wasser statt. In letzterem Falle gewahrt man im dunklen Zimmer auf dem Wasser schöne violette Sterne, an denen die Strahlen, die nach dem anderen Pol zu gehen, länger sind, als die übrigen (Fig. 6). Die Sterne verschwinden nicht vollständig, wenn ein gleitender Funken zu Stande kommt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind der Kürze und besseren Uebersicht halber in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeuten: D die Entfernung der Polkugeln innen gemessen, r den Radius der Polkugeln, d_n und d_p resp. die Entfernung des negativen und positiven Poles von dem Wasserspiegel, B die Grösse des inneren Belegs der Batterie, N die Zahl der Umdrehungen der Maschine, welche nöthig war, bis die Entladung erfolgte und in der letzten Spalte F gleitende Funken, St Entladungen mit Sternfiguren, und zwar ist das Verhältniss der Anzahl, wenn bei demselben D beide auftraten, durch die Zeichen $\gtrless$ vermerkt.

Wir ersehen aus der Tabelle (p. 978) die Grösse der Distanzen, welche für das Zustandekommen der gleitenden Funken die günstigsten sind. Vor allem aber verdient es Beachtung, dass man durch verhältnissmässig geringe Mittel im Stande

ist, sehr grosse Funken herzustellen; und ich bin überzeugt, dass bei Anwendung grösserer Batterien Schlagweiten erzielt werden können, wie sie bis jetzt noch nie dagewesen sind.

Tabelle.

r	d_n	d_p	D	N	B	
					qcm	
26,5	13,0	11,0	124,0	17	676	F
„	10,1	7,4	199,4	17	„	F
„	8,9	6,7	201,3	11	„	St
„	10,0	10,2	200,0	17	„	$F > St$
„	9,0	9,0	161,0	17	„	$F = St$
„	11,0	11,0	266,0	20	„	$F < St$
„	10,0	11,2	260,6	40	1352	$F > St$
„	„	„	260,6	40	96	0
13,1	10,7	9,4	$< 85,0$	$1^1/_2$	„	F
„	„	„	85,0	$1^1/_2$	„	$F = St$
„	„	„	$> 85,0$	$1^1/_2$	„	St
„	12,0	12,0	104,0	2	„	$F = St$
„	„	10,0	104,0	2	„	$F > St$
„	9,0	8,4	231,0	10	676	F
„	„	11,0	225,0	20	„	F
„	11,0	„	226,3	20	„	F
„	„	12,7	226,3	20	„	F
„	„	„	235,0	20	„	St
„	„	„	231,0	20	„	$F = St$
„	8,5	11,4	234,0	17	„	F
„	„	„	242,5	17	„	F
„	9,8	12,0	254,0	17	„	F
„	„	„	262,0	18	„	F
„	„	„	291,7	20	„	F
7,5	8,3	10,0	224,0	10	„	F
„	7,3	9,5	191,0	17	„	F
„	9,0	10,0	230,0	10	„	St
„	„	„	224,0	10	„	St
„	8,7	9,0	165,0	12	„	F
„	8,0	„	180,0	15	„	$F = St$
„	„	„	182,0	11	„	$F < St$
„	7,3	9,5	208,0	12	„	$F < St$
„	8,0	11,0	„	12	„	St
„	„	„	„	23	1352	$F > St$
„	„	„	232,0	27	„	F
„	„	„	260,0	30	„	F
„	6,7	12,5	288,0	32	„	F
„	„	„	300,0	24	„	St
„	6,3	„	300,0	25	„	St
„	7,0	10,0	300,0	32	„	F

Dabei ist jedoch zu bemerken, dass die Intensität der electrischen Entladung abnimmt, da dieselbe gewissermassen auseinandergezerrt wird, sich also auf eine grössere Strecke

vertheilt. Trotzdem waren aber die längsten Funken noch im Stande, Zeichencarton von mittlerer Stärke zu durchschlagen, und zwar befanden sich die characteristischen Durchbohrungen mit den nach aussen aufgeworfenen Rändern stets genau an der Stelle, an welcher das Blatt ins Wasser tauchte. Auch besassen die gleitenden Funken in hohem Maasse die Fähigkeit zu zünden.

Es ist von vornherein klar, dass der electrische Funke die Wasserfläche in irgend eine Art von Bewegung versetzen muss, und in der That sieht man nach der Entladung Wasserwellen, die am Rande des Gefässes reflectirt werden und untereinander interferiren, doch ist die Beschreibung derselben wegen ihrer kurzen Dauer und wegen ihrer Unregelmässigkeit sehr schwer und undankbar. Wichtiger scheinen mir die Veränderungen der Wasseroberfläche zu sein, welche man durch Bestreuung derselben sichtbar machen kann. Zum Bepulvern kann man irgend welche Substanz verwenden, denn sie übt meist nur einen sehr geringen Einfluss aus, doch verdient Lycopodiumsamen den Vorzug, weil er stets auf der Oberfläche bleibt, während die übrigen gebräuchlichen Pulver nach einiger Zeit versinken. Ich habe drei verschiedene Arten von Bestreuung angewendet.

1. Das Lycopodium war so dünn, dass die Oberfläche nicht vollkommen bedeckt war, einzelne Gruppen der Sporen, welche sich gegenseitig angezogen hatten, schwammen frei umher.

2. Die Bepulverung war so dicht, dass die Oberfläche vollständig bedeckt war, jedoch wurden alle Theilchen von dem Wasser festgehalten (man erhält diese Art, wenn man die Fläche dick bestreut und dann die obere Schicht, welche nicht von dem Wasser angezogen wird, vorsichtig abbläst).

3. Die Bestreuung war sehr dick, sodass die Sporen theils frei auf der unteren von Wasser angezogenen Schicht auflagen.

Lässt man über eine nach der ersten Art bestreuten Wasserfläche den electrischen Funken gleiten, so gewahrt man eine schwache Bewegung der Lycopodiumtheilchen von den beiden Polen ausgehend in der Richtung des Funkens

und eine sehr starke etwa senkrecht zu derselben am Vereinigungspunkt der beiden ersteren. Die Gesammtheit aller Curven, welche hierbei die einzelnen Sporengruppen zurücklegen, entspricht der Gestalt nach den dreieckigen Ausläufern der Antolik'schen Funkenbilder auf einer angerussten Glasplatte. Man kann 2 bis 4 und noch mehr derartige Strömungen wahrnehmen; bei starken Entladungen gibt es viele, bei schwachen wenige, manchmal sogar nur eine. Diese Bewegungen haben eine rein mechanische Ursache, man kann sie auch auf andere Weise sehr leicht darstellen; lässt man nämlich zwei kleine Holzstäbchen auf einer derartig präparirten Wasserfläche so schwimmen, dass das eine ungefähr in der Richtung des anderen liegt, und setzt beide gegeneinander in Bewegung, so entstehen ganz dieselben Strömungen, wie bei den gleitenden Funken. Stossen die Stäbchen in einer geraden Linie zusammen, so bekommt man zwei gleich starke Ströme nach beiden Seiten, lässt man sie sich unter stumpfem Winkel treffen, so wird der eine schwächer und kann sogar ganz ausbleiben. Würde man den Stäbchen eine gabelförmige Gestalt mit ungleich langen Zinken geben, sodass aber jede Zinke des einen Stäbchens genau in eine Lücke des anderen passte, so könnte man auch drei und mehr Strömungen durch das Zusammenstossen derselben hervorrufen.

Wir sehen also, dass die electrische Entladung — ich will nicht direct sagen — darin besteht, dass hier Luft und Wassertheilchen von den beiden Polen aus gegeneinander strömen, dass sie aber doch mindestens von einer derartigen Bewegung begleitet ist. Und zwar ist dieselbe in den meisten Fällen nicht einfach, sondern sie besteht aus mehreren Elementarströmungen, die entweder verschiedene Geschwindigkeit besitzen oder nicht gleichzeitig beginnen, sodass ein Zusammenstoss von zwei derselben auf der ganzen Bahn stattfinden kann. Diese Vereinigungspunkte sind die oben erwähnten Hauptexplosionscentren, und von ihnen gehen die Schallbewegungen aus, wie durch die Ringfiguren deutlich bewiesen wird. Einen Moment lang liegen dann die wesentlich positiven und negativen Elemente streifenweise neben-

einander, und nun findet der eigentliche Ausgleich statt, welcher sich durch die verschiedenen Parallelschichten in den Antolik'schen Bildern charakterisirt, vornehmlich durch die „Strahlschicht", und welchen man sich so denken kann, dass die einzelnen Elemente durch gegenseitige Einwirkung (Anziehung und Abstossung) mit grosser Heftigkeit diejenige Lage zu einander wieder zu gewinnen suchen, welche sie, bevor das Wasser und die Luft electrisch geladen wurden, inne hatten; dieser Vorgang wirkt auf das Auge als Lichterscheinung. Denn ganz zweifellos ist es nicht dieselbe Bewegungsart, welche auf das Ohr und das Auge des Beobachters wirkt, da ja die Lichtschwingungen unendlich viel schneller sind, als die Schallbewegungen.

Bei den Versuchen mit Wasserflächen, welche nach der ersten Art bestreut sind, kann man noch eine geraume Zeit nach der Entladung die Bewegung des Lycopodiums beobachten, wendet man die zweite Art an, so ist dies nicht mehr möglich, dagegen hinterlässt dann der Funke ein deutliches Bild (Fig. 7). Die beiden „Aufspringepunkte" sind die Centren von Sternen, deren Radien 6—8 an der Zahl, sich reich verzweigen und verwaschene Ränder zeigen, dagegen aber eine scharf ausgeprägte Mittellinie besitzen, die man bis in die feinsten Verzweigungen verfolgen kann. Die beiden Pole zeigen, abgesehen von einer unbedeutenden Grössendifferenz, absolut keinen Unterschied. Die Verbindung derselben bildet ein breites helleres Band von unregelmässiger Gestalt mit ziemlich scharfen Rändern. Die kometenschweifähnlichen Ausläufer der Antolik'schen Bilder sind hier durch eigenthümliche Zeichnungen repräsentirt, welche mit Blumenkelchen auf langen Stielen einige Aehnlichkeit besitzen; sie sind vornehmlich an den Biegungen des Funkenweges zu finden und entsprechen den Strömungen, welche bei einer nach der ersten Art bestreuten Wasserfläche senkrecht zur Funkenbahn wahrgenommen werden können. Vergleichen wir nun einmal die auf einer Russfläche und auf Wasser gleitenden Funken, so finden wir eine Reihe wesentlicher Unterschiede. Der auffallendste ist wohl das Vorhandensein der Sterne an den sogenannten Aufspringepunkten, welche

bei den Antolik'schen Bildern nur rudimentär vorkommen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass der mittlere Theil der Bilder auf Wasser licht und fast gleichmässig breit ist, während bei den Russfunkenbildern der innerste Theil geschichtet ist und sich von dem Aufspringepunkte nach der Mitte zu verschmälert. Ferner fehlt bei jenen die strahlige Grenzschicht, und schliesslich haben die Ausläufer, wie schon oben bemerkt wurde, bei beiden eine verschiedene Gestalt.

Wendet man endlich die dritte Art der Bestreuung an, so entstehen um die Strahlen der Polsterne wallähnliche Erhöhungen und ausserdem ringförmige concentrische Figuren, welche vornehmlich in der Richtung der Ausläufer liegen und offenbar dieselbe Ursache wie diese haben; sie sind ebenfalls in der Fig. 7 angedeutet. Jedoch bilden sie sich nicht so vollkommen aus, wie sie Hr. de Waha beschrieben hat, da erstens immer auch bei festen Unterlagen mehrere Funken nöthig sind, um dieselben scharf hervortreten zu lassen, und da ferner die auf Wasser gleitenden Funken nie denselben Weg wieder nehmen, wodurch sich auch die Lage der Hauptexplosionscentren fortwährend ändert. Es ist übrigens unverkennbar, dass bei dieser letzten Bestreuungsart das Lycopodium einen isolirenden Einfluss ausübt, denn selbst unter den günstigsten Bedingungen erhält man vorwiegend Sternentladungen.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht hervor, dass ich mich der bisherigen Erklärungsweise der sogenannten gleitenden Funken, nach welcher dieselben gewissermassen auf die berusste Platte aufspringen und dann weiter gehen, nicht anschliessen kann. Vielmehr scheint es mir klar, dass man es hier nicht mit einer einzigen Entladung, sondern mit drei verschiedenen zu thun hat; die beiden Pole induciren in dem Wasser oder vielmehr auf der Oberfläche desselben die ungleichnamige Electricität und vertreiben gewissermassen die gleichnamige. Ist dann die Spannung gross genug geworden, so findet ein dreifacher Ausgleich statt. Diese Erklärungsweise wird gestützt durch die Sternentladungen, welche offenbar zwei verschiedene Funken sind (nur findet kein Ausgleich auf dem Wasser statt, weil die Entfernung zu gross ist).

inen Einfluss des ultravioletten uf die electrische Entladung; von H. Hertz.

(Hierzu Taf. VII Fig. 8—11.)

eihe von Versuchen, welche ich über die ıungen zwischen sehr schnellen electrischen Schwingungen angestellt und kürzlich veröffentlicht habe[1]), wurden durch dieselbe Entladung eines Inductoriums, also genau gleichzeitig, zwei electrische Funken erregt. Der eine derselben, der Funke A, war der Entladungsfunke des Inductoriums und diente zur Erregung einer primären Schwingung. Der zweite, der Funke B, gehörte der inducirten secundären Schwingung an. Der letztere war ziemlich lichtschwach, seine maximale Länge war in den Versuchen genau zu messen. Als ich nun gelegentlich zur Erleichterung der Beobachtung ein verdunkelndes Gehäuse um den Funken B anbrachte, bemerkte ich, dass innerhalb des Gehäuses die maximale Funkenlänge sehr merklich kleiner war, als sie vorher gewesen. Bei successiver Entfernung der einzelnen Theile des Gehäuses fand sich, dass nur derjenige Theil desselben die benachtheiligende Wirkung ausübte, welcher die dem Funken A zugekehrte Seite des Funkens B deckte. Die dort befindliche Wand aber zeigte die Wirkung nicht allein, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe des Funkens B befand, sondern ebenso, wenn sie in grösserer Entfernung von B zwischen die Funken A und B eingeschoben wurde. Die Erscheinung war bemerkenswerth genug, um ein näheres Eingehen auf dieselbe herauszufordern. Ich theile im Folgenden die Thatsachen mit, welche ich im Verlaufe der Untersuchung festzustellen vermochte.

1. Auf eine electrostatische oder electrodynamische Schutzwirkung lässt sich die Erscheinung nicht zurückführen. Denn nicht allein gute Leiter zeigten, zwischen A und B eingeschoben, die Wirkung, sondern auch vollkommene Nicht-

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

leiter, insbesondere Glas, Paraffin, Hartgummi, welche doch eine Schutzwirkung nicht auszuüben vermögen. Wiederum Metallgitter von grobem Gewebe zeigten einen Einfluss nicht, während sie doch zur Schutzwirkung hinreichen.

2. Der Umstand, dass die beiden Funken *A* und *B* synchronen sehr schnellen Schwingungen entsprachen, war unwesentlich. Denn wenn auf irgend eine andere Weise gleichzeitig zwei Funken erregt wurden, liess sich die Erscheinung ebenfalls hervorrufen. Sie zeigte sich, auch wenn ich statt des inducirten Funkens einen Nebenfunken (nach der Bezeichnungsweise meiner vorigen Arbeit) verwandte. Sie zeigte sich auch dann, wenn ich als den Funken *B* eine Seitenentladung nach der Bezeichnung von Riess benutzte, wie sie erhalten wird, wenn man den einen Pol des Inductoriums mit einem isolirten Conductor verbindet und eine Funkenstrecke einschaltet. Sie lässt sich aber in bequemster und deutlichster Weise hervorrufen, wenn man in denselben Stromkreis zwei Inductorien mit gemeinsamem Interruptor einschaltet, deren eines den Funken *A*, deren anderes den Funken *B* ergibt. Diese Versuchsanordnung wurde für die ferneren Versuche fast allein benutzt. Da mir die Versuche mit einer Reihe verschiedener Inductorien gelangen, so dürften sich dieselben mit jedem beliebigen Paar von Apparaten ausführen lassen. Indessen scheint es doch zweckmässig, diejenige Versuchsanordnung, welche die besten Resultate gab und zumeist benutzt wurde, genau zu beschreiben. Den Funken *A* gab ein grosses Inductorium (*a*, Figur 8) von Ruhmkorff von 52 cm Länge und 20 cm Durchmesser, getrieben durch 6 grosse Bunsen'sche Elemente (*b*) und versehen mit einem besonderen Quecksilberinterruptor (*c*). Es vermochte bei dem vorhandenen Strom zwischen Spitze und Platte Funken bis zu 10 cm, zwischen 2 Kugeln Funken bis zu etwa 3 cm Länge zu geben. Benutzt wurde meist ein Funke von 1 cm Länge zwischen den Spitzen eines allgemeinen Ausladers (*d*). Den Funken *B* gab ein kleineres, ursprünglich wohl für medicinische Zwecke bestimmtes Inductorium (*e*) von relativ grosser Stromstärke, aber nur $^1/_2$—1 cm maximaler Schlagweite. Da es hier in den Kreis des grossen Inductoriums eingeschaltet

war, so kam sein Condensator nicht in Wirksamkeit, und es gab daher nur Funken von 1—2 mm Länge. Benutzt wurden Funken von etwa 1 mm Länge zwischen den vernickelten Kugeln eines Riess'schen Funkenmikrometers (f) oder zwischen Messingkugeln von 5—10 mm Durchmesser. Werden nun bei so beschaffenen Apparaten die beiden Funkenstrecken parallel in nicht zu grossem Abstand aufgestellt, der Interruptor in Thätigkeit gesetzt und das Funkenmikrometer so weit auseinander gezogen, dass die Funken in ihm eben noch regelmässig übergehen, so erlöschen diese Funken sofort und vollständig, wenn man eine Platte (p) von Metall, Glas etc. zwischen die beiden Funkenstrecken in d und f einsenkt; sie treten sofort wieder auf, wenn die Platte entfernt wird.

3. Die Deutlichkeit der Erscheinung nimmt zu, je mehr der Funke B dem Funken A genähert wird. Die Entfernung der beiden Funken, an welchen ich die Erscheinung zuerst bemerkte, betrug $1^1/_2$ m, und es kann also in dieser Entfernung die Wirkung noch recht merklich sein. Andeutungsweise habe ich sie bis zu einer Entfernung von 3 m zwischen den Funken wahrnehmen können. Indessen äussert sich die Erscheinung in solchen Entfernungen nur noch eben durch eine grössere und geringere Regelmässigkeit des Funkenstromes B; in Entfernungen unterhalb eines Meters kann ihre Stärke gemessen werden durch den Unterschied der maximalen Funkenlänge vor und nach Einschaltung der Platte. Um eine Vorstellung von der Grösse der Wirkung zu geben, theile ich die folgenden, naturgemäss rohen Beobachtungen mit, welche sich bei der durch Fig. 8 dargestellten Versuchsanordnung ergaben:

Entfernung der Funken in cm	Länge des Funkens B in mm vor Einschaltung der Platte	nach	Unterschied
∞	0,8	0,8	0
50	0,9	0,8	0,1
40	1,0	0,8	0,2
30	1,1	0,8	0,3
20	1,3	0,8	0,5
10	1,5	0,8	0,7
5	1,6	0,8	0,8
2	1,8	0,8	1,0

Wie man sieht, steigt unter Umständen die Schlagweite durch Entfernung der Platte auf ihren doppelten Werth.

4. Die in der Tabelle mitgetheilten Beobachtungen können auch angezogen werden zum Beweise der folgenden Aussage, welche man freilich von vornherein gemuthmasst haben wird: Die Erscheinung beruht nicht darauf, dass die Platte ihrerseits den Funken *B* beeinträchtigt, sondern darauf, dass die Platte eine die Schlagweite befördernde Wirkung des Funkens *A* wieder aufhebt. Stellen wir das Funkenmikrometer bei grosser Entfernung der Funken *A* und *B* so ein, dass der Funke *B* eben nicht mehr übergeht, und nähern nun das Funkenmikrometer dem Funken *A*, so tritt der Funkenstrom *B* wieder auf — dies ist die Wirkung; schieben wir nun die Platte ein, so erlischt der Funkenstrom wieder — dies ist die Aufhebung der Wirkung. Die Platte bildet demnach nur das Mittel, die Wirkung des Funkens *A* bequem und deutlich sichtbar zu machen. Ich nenne fortan den Funken *A* den activen, den Funken *B* den passiven Funken.

5. Die Wirksamkeit des activen Funkens ist nicht an eine besondere Form desselben gebunden. Sowohl Funken zwischen Kugeln, als solche zwischen Spitzen zeigten sich wirksam. Kurze gerade Funken äusserten ihren Einfluss, ebenso auch lange gezackte. Zwischen lichtschwachen bläulichen und hellleuchtenden weissglänzenden Funken war kein wesentlicher Unterschied. Schon Funken von 2 mm Länge machten ihren Einfluss auf grössere Entfernung geltend. Es geht ferner die Wirkung nicht von einem bestimmten Theile des Funkens aus, sondern jeder Theil ist wirksam. Man kann diese Behauptung beweisen, indem man eine Glasröhre über die Funkenstrecke zieht. Das Glas lässt die Wirkung nicht hindurch, und der Funke ist also bei dieser Anordnung unwirksam. Sobald aber ein kurzes Stück des Funkens an dem einen oder dem anderen Pol oder in der Mitte entblösst wird, tritt die Wirksamkeit ein. Einen Einfluss des Metalls der Pole habe ich nicht bemerkt. Es ist unwesentlich, dass

in unserer Versuchsanordnung der active Funke parallel dem passiven ist.

6. Die Empfänglichkeit der passiven Funken für die Wirkung ist dagegen von ihrer Form ziemlich abhängig. Keine Empfänglichkeit vermochte ich wahrzunehmen bei langen gezackten Funken zwischen Spitzen; eine geringe bei kurzen Funken zwischen Spitzen. Am besten zeigte sich die Wirkung bei Funken zwischen Kugeln, und hier wiederum ist sie am auffälligsten bei kurzen Funken. Man benutzt für die Versuche mit Vortheil Funken von 1 mm Länge zwischen Kugeln von 5—10 mm Durchmesser. Doch habe ich auch noch auf Funken von 2 cm Länge eine Einwirkung deutlich wahrgenommen. Vielleicht ist sogar die absolute Verlängerung, welche solche Funken erfahren, ebenso gross wie diejenige kurzer Funken, aber ihre relative Verlängerung ist jedenfalls viel kleiner, und die Wirkung verschwindet daher in den Unterschieden, welche sich zwischen den einzelnen Entladungen des Inductoriums finden. Einen merklichen Einfluss des Stoffes der Pole habe ich nicht gefunden. Ich untersuchte die Funken zwischen 2 Polen von Kupfer, Messing, Eisen, Aluminium, Zinn, Zink, Blei. Am ehesten schien dem Eisen ein geringer Vorzug vor den übrigen Metallen in Bezug auf die Empfindlichkeit des Funkens zuzukommen. Die Pole müssen rein und glatt sein, sind sie verunreinigt oder durch langen Gebrauch stark corrodirt, so versagt wohl die Wirkung.

7. Die Beziehung zwischen den beiden Funken ist eine reciproke. Es soll damit gesagt sein, dass nicht nur der grössere und kräftigere Funke die Schlagweite des kleineren vergrössert, sondern dass auch umgekehrt der kleinere Funke begünstigend auf die Schlagweite des grossen einwirkt. Stellt man nämlich in unserer bisherigen Versuchsanordnung das Funkenmikrometer so ein, dass die Entladung in ihm mit Sicherheit übergeht, den Auslader aber auf solche Entfernung, dass die Entladungen des grossen Inductorinms eben versagen, so findet man, dass diese Entladungen nun durch Annäherung des Funkenmikrometers wieder hervorgerufen wer-

den, dass aber Einschieben einer Platte diese Wirkung wieder aufhebt. Selbstverständlich muss dabei der Funke des grossen Inductoriums ein empfänglicher sein, und die Einwirkung ist dabei nicht so auffällig wie vorher, nach Maassgabe der geringeren Empfindlichkeit langer Funken. Sind beide Inductorien an der Grenze ihrer Schlagweite, so treten Complicationen ein, welche mit dem vorliegenden Gegenstand wahrscheinlich nichts zu thun haben. Eine Auslösung langer Funken durch andere sehr viel kürzere hat man häufig Gelegenheit zu beobachten, und ein Theil dieser Erscheinungen dürfte sich gewiss auf die hier untersuchte Wirkung zurückführen lassen. Stellt man die Entladungen eines Inductoriums zwischen Kugeln her und zieht die Kugeln bis zum Versagen des Funkens auseinander, so tritt der Funkenstrom wieder auf, wenn man einer der Polkugeln einen isolirten Leiter nähert und mittelst desselben kleine Seitenfunken zieht. Ich habe mich auf das bestimmteste überzeugt, dass hierbei die Seitenentladung die Rolle eines activen Funkens im Sinne der gegenwärtigen Untersuchung übernimmt. Es genügt auch die Berührung einer der Polkugeln mit einem Nichtleiter oder die Annäherung einer Spitze bis auf einige Entfernung, um die gleiche Wirkung hervorzurufen. Es erscheint wenigstens möglich, dass die kaum sichtbare Seitenentladung über die Oberfläche des Nichtleiters und von der Spitze aus die Rolle eines activen Funkens spielt.

8. Die Wirkung des activen Funkens breitet sich nach allen Seiten geradlinig und unter Strahlenbildung aus, genau nach den Gesetzen der Lichtbewegung. Man mache die Längsaxe der beiden in Betracht kommenden Funken senkrecht gegen die Horizontale und schiebe nun eine Platte mit senkrechter Begrenzung langsam von der Seite her zwischen die Funken ein. Man findet, dass die Wirkung des activen Funkens nicht allmählich, sondern plötzlich bei einer bestimmten Stellung der Platte aufgehoben wird. Visirt man nun vom Orte des passiven Funkens an der Kante der Platte entlang, so findet man, dass der active Funke eben von der Platte bedeckt ist. Stellt man die Platte mit senkrechter Kante zwischen die beiden Funken und zieht sie langsam seitwärts

heraus, so tritt bei einer ganz bestimmten Stellung die Wirkung ein, und man findet aldann, dass nun der active Funke vom Ort des passiven Funkens aus eben neben der senkrechten Kante sichtbar geworden ist. Stellt man zwischen die Funken eine Platte mit schmalem senkrechten Spalte und bewegt sie hin und her, so findet man, dass nur bei einer ganz bestimmten Stellung die Wirkung hindurchgeht, nämlich dann, wenn der active Funke durch den Spalt hindurch vom Ort des passiven Funkens aus sichtbar ist. Schiebt man mehrere Platten mit derartigen Spalten hintereinander ein, so findet man, dass bei bestimmter Stellung die Wirkung durch alle hinter einander hindurchgeht. Sucht man durch Probiren diese Stellungen auf, so findet man schliesslich, am einfachsten natürlich durch Visiren, dass alle Spalten in der durch die beiden Funken gelegten Verticalebene liegen. Stellt man in einiger Entfernung vom activen Funken eine Platte auf mit beliebig gestalteter Oeffnung, und bestimmt hinter der Platte durch Hin- und Herbewegen des passiven Funkens die Grenze des Raumes, in welchem sich die Wirkung geltend macht, so erhält man als Grenze eine Kegelfläche, welche durch den Ort des activen Funkens als Spitze und die Grenze der Oeffnung gegeben ist. Stellt man vor den activen Funken in einiger Entfernung eine kleinere Platte auf, so findet man durch Hin- und Herbewegen des passiven Funkens, dass die Platte die Wirkung des activen Funkens genau in demjenigen Raume aufhebt, welchen sie vor dem Lichte des Funkens schützt. Es erscheint fast selbstverständlich, dass die Wirkung nicht allein im Schlagschatten fremder Körper aufgehoben ist, sondern auch im Eigenschatten der Polkugeln des passiven Funkens. In der That, drehen wir den letzteren so, dass seine Längsrichtung mit derjenigen des activen Funkens zwar in der gleichen Ebene bleibt, aber aus der parallelen Stellung in die senkrechte übergeht, so fällt die Wirkung fort.

9. Die meisten festen Körper halten die Wirkung des activen Funkens auf, jedoch nicht alle; einzelne feste Körper sind durchlässig für dieselbe. Als undurchlässig erwiesen sich alle Metalle, welche ich prüfte, auch in dünnen Blechen;

ferner Paraffin, Siegellack, Harze, Hartgummi, Kautschuk; alle Arten gefärbten und ungefärbten, geschliffenen und ungeschliffenen, dicken und dünnen Glases, Porzellan, Steingut; Holz, Pappe, Papier; Elfenbein, Horn, thierische Haut, Federn; endlich Achat und in bemerkenswerther Weise Glimmer, sogar in äusserst dünnen Blättchen. Eine Abweichung von diesem Verhalten aber fand sich bei weiterer Untersuchung der Krystalle. Einzelne derselben zeigten sich zwar ebenfalls undurchlässig, wie Kupfervitriol, Topas, Amethyst; andere aber liessen die Wirkung, wenn auch abgeschwächt, hindurch, wie krystallisirter Zucker, Alaun, Doppelspath, Steinsalz; einzelne endlich zeigten sich fast völlig durchlässig, so Gyps (Marienglas) und vor allen der Bergkrystall, welcher noch in Schichten von mehreren Centimetern Dicke die Wirkung kaum schädigte. Die Versuche werden zweckmässig in folgender Weise angeordnet. Man stellt den passiven Funken in wenigen Centimetern Entfernung vom activen Funken auf und bringt den ersteren auf seine maximale Länge. Man schiebt nun den zu untersuchenden Körper ein. Wird dadurch der Funkenstrom nicht unterbrochen, so ist der Körper sehr durchlässig. Wird der Funkenstrom aber unterbrochen, so verringert man seine Schlagweite, bis er eben wieder zu Stande kommt. Man schaltet nun noch ausser dem zu untersuchenden Körper eine undurchlässige Platte ein. Unterbricht oder schwächt dieselbe den Funkenstrom nochmals, so war der Körper wenigstens theilweise durchlässig; hat die Platte keinen Einfluss mehr, so war er vollkommen undurchlässig. Mit der Dicke der eingeschalteten Körper nimmt ihre Einwirkung zu, und kann dieselbe füglich als eine Absorption der Wirkung des activen Funkens bezeichnet werden, doch zeigten auch die theilweise absorbirenden Körper ihren Einfluss meist schon in sehr dünnen Schichten.

10. Auch die Flüssigkeiten erweisen sich zum Theil durchlässig, zum Theil undurchlässig für die Wirkung. Für die Versuche wurde der active Funke etwa 10 cm senkrecht oberhalb des passiven angebracht und zwischen beiden ein flaches Gefäss aufgetsellt, dessen ebener Boden aus einer

kreisrunden, 4 mm dicken Platte von Bergkrystall bestand. In dies Gefäss wurde eine mehr oder weniger tiefe Schicht der Flüssigkeit eingegossen und ihr Einfluss alsdann beurtheilt, wie oben derjenige der festen Körper. Als auffällig durchlässig erwies sich das Wasser, welches selbst bei einer Tiefe von über 5 cm die Wirkung kaum beeinträchtigte. Durchlässig in dünneren Schichten waren auch concentrirte reine Schwefelsäure, Alkohol, Aether. Theilweise durchlässig zeigten sich reine Salzsäure, reine Salpetersäure, Salmiakgeist. Fast völlig oder völlig undurchlässig waren geschmolzenes Paraffin, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Lösung von Schwefelammonium, ferner stark gefärbte Flüssigkeiten, wie Fuchsinlösung, Lösung von übermangansaurem Kali etc. Ein Interesse gewährten auch die Versuche mit Salzlösungen. In das Gefäss von Bergkrystall wurde eine Wasserschicht von 1 cm Tiefe gebracht, dieser tropfenweise die concentrirte Salzlösung zugesetzt, umgerührt und die Wirkung beobachtet. Von manchen Salzen genügte der Zusatz weniger, ja eines Tropfens, um den passiven Funken zum Verlöschen zu bringen. So beim Quecksilbernitrat, dem unterschwefligsauren Natron, dem Bromkalium, dem Jodkalium. Bei Zusatz von Kupfer- und Eisensalzen trat die Auslöschung des passiven Funkens ein, ehe noch die Färbung des Wassers deutlich wahrnehmbar wurde. In etwas grösserer Menge zugefügt, übten eine Wirkung aus die Lösungen von Salmiak, Zinkvitriol, Kochsalz.[1]) Dagegen waren selbst in concentrirter Lösung noch gut durchlässig schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia.

11. Dass einzelne Gase für die Wirkung selbst auf grössere Strecken hin durchgängig sind, ist schon aus den in Luft ausgeführten Versuchen ersichtlich. Einzelne Gase sind nun aber auch für die Wirkung in hohem Grade undurchlässig. Für die Versuche wurde zwischen den activen und den passiven Funken ein 20 cm langes Glasrohr von

1) Nach meinen Versuchen absorbirt eine concentrirte Kochsalzlösung stärker als krystallisirtes Steinsalz. Dies Resultat erscheint zu auffällig, um nicht einer Bestätigung zu bedürfen.

$2^1/_2$ cm Durchmesser eingeschaltet, welches beiderseitig durch dünne Quarzplatten verschlossen war, und durch welches mit Hilfe zweier seitlicher Zuleitungen beliebige Gase durchgeleitet werden konnten. Ein Diaphragma liess der Wirkung nur den Weg durch das Glasrohr offen. Wasserstoff ergab keinen merklichen Unterschied gegen Luft. Auch die Füllung des Rohres mit Kohlensäure hielt den Durchgang der Wirkung kaum nachweisbar auf. Wurde aber Leuchtgas eingeleitet, so setzte der Funkenstrom des passiven Funken sofort aus. Wurde das Leuchtgas durch Luft vertrieben, so setzte der Funke wieder ein, und dieser Versuch liess sich mit vollkommener Regelmässigkeit wiederholen. Schon die Einleitung von Luft, welche mit etwas Leuchtgas vermischt war, erwies sich als schädigend für die Wirkung. Es genügt daher auch ein viel kürzerer Weg durch das Leuchtgas, um die Wirkung aufzuheben. Lässt man zwischen den beiden Funken einen Strahl von Leuchtgas von 1 cm Durchmesser frei in die Luft austreten, so ist auf der dem activen Funken abgekehrten Seite des Strahles sehr deutlich sein Schatten, d. h. eine mehr oder weniger vollständige Aufhebung der Wirkung des activen Funken wahrzunehmen. Die braunen Dämpfe der Untersalpetersäure zeigen eine ähnlich kräftige Absorption wie das Leuchtgas. Auch bei ihnen bedarf es nicht des Rohres mit den Quarzplatten zum Nachweis derselben. Hingegen absorbiren Chlor, Bromdampf und Joddampf zwar auch, aber durchaus nicht im Verhältniss ihrer Undurchsichtigkeit. Wurde so viel Bromdampf in das Rohr geleitet, dass dasselbe schon merklich gefärbt erschien, so war noch keine absorbirende Thätigkeit erkennbar, wurde der Bromdampf so dicht, dass der active Funke nur noch eben mit dunkelrother Farbe durch das Rohr sichtbar war, so ging immer noch ein Rest der Wirkung hindurch.

12. Bei Verdünnung der Luft um den passiven Funken wächst, wenigstens bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung, die Stärke der Wirkung. Letztere ist dabei gemessen gedacht durch den Unterschied der Länge des geschützten und des ungeschützten Funkens. In den Versuchen wurde der passive Funke erzeugt unter einer

Luftpumpenglocke zwischen zwei Polenden, welche verstellbar die Wandung der Glocke durchsetzten. Der active Funke wirkte von aussen durch ein in die Glocke eingesetztes Fenster aus Bergkrystall. Es wurde nun bei derselben Stromstärke aber verschiedenem Luftdruck die maximale Funkenlänge beobachtet, einmal, wenn das Fenster offen, das andere mal, wenn es bedeckt war. Die folgende Tabelle darf als Typus des Verlaufs angesehen werden.

Luftdruck in mm Hg.	Länge des passiven Funken bei verschlossenem Fenster in mm.	offenem	Unterschied.
760	0,8	1,5	0,7
500	0,9	2,3	1,4
300	1,0	3,7	2,7
100	2,0	6,2	4,2
80	sehr gross	sehr gross	unbestimmt

Wie man sieht, wuchs bei abnehmendem Druck die Länge des unbeeinflussten Funkens nur sehr langsam, die des beeinflussten schneller, der Unterschied beider nahm zu. Bei einem gewissen Druck aber breitete sich das blaue Glimmlicht über eine grössere Fläche der Kathode aus, die Schlagweite wurde sehr gross, die Entladung nahm einen anderen Charakter an, und eine Beeinflussung durch den activen Funken war nicht mehr wahrzunehmen.

13. Die Erscheinung zeigt sich auch dann, wenn die Funken anstatt in Luft in einem anderen Gase entstehen; auch dann, wenn die beiden Funken in zwei verschiedenen Gasen sich bilden. In den Versuchen wurden die beiden Funken in zwei getrennten kleinen tubulirten Glasgefässen erzeugt, welche durch Bergkrystallplatten verschlossen waren und mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnten. Die Versuche wurden hauptsächlich angestellt, weil gewisse Beobachtungen die Vermuthung nahe legten, dass der Funke in einem bestimmten Gase wesentlich nur auf einen anderen Funken in dem gleichen Gase wirke, und es wurden deshalb die vier Gase Wasserstoff, Luft, Kohlensäure, Leuchtgas in den sechzehn möglichen Combinationen geprüft. Das Hauptresultat war, dass jene Vermuthung als eine irrthümliche erkannt wurde. Es darf vielmehr behauptet werden: Als active Funken benutzt, zeigen die Funken in verschiedenen Gasen

keinen grossen Unterschied in ihrer Wirksamkeit, als passive Funken benutzt, zeigen sie hingegen einen beträchtlichen Unterschied in der Empfänglichkeit. Die Funken in Wasserstoff erfuhren unter übrigens gleichen Umständen eine merklich grössere Verlängerung als die in der Luft, diese wieder eine etwa doppelt so grosse als die in Kohlensäure und Leuchtgas. Der Wirkung der Absorption wurde allerdings in diesen Versuchen keine Rechnung getragen, da sie bei Anstellung der Versuche noch unbekannt war, nur beim Leuchtgas dürfte dieselbe merklichen Einfluss gehabt haben.

14. Nicht alle Theile des passiven Funkens sind gleichmässig an der Wirkung betheiligt; die Wirkung betrifft die Nähe der Pole, hauptsächlich die Nähe des negativen Pols. Man zeigt dies, indem man dem passiven Funken eine Länge von 1—2 cm gibt, sodass man die verschiedenen Theile getrennt beschatten kann. Eine Beschattung der Anode hat einen geringeren Einfluss, eine Beschattung der Kathode hebt den grössten Theil der Wirkung auf. Durch die Undeutlichkeit der Erscheinung an langen Funken ist die Constatirung der Thatsache etwas erschwert. Bei kurzen Funken, bei welchen eine gesonderte Beschattung der einzelnen Theile nicht möglich ist, lässt sich die Behauptung in folgender Weise illustriren. Man stellt den passiven Funken parallel dem activen auf und dreht ihn nun nach rechts und nach links aus der parallelen in die senkrechte Lage, bis die Wirkung erlischt. Man findet, dass man in dem einen Sinne einen grösseren Spielraum hat, als in dem anderen, und zwar ist diejenige Drehung im Vortheil, bei welcher dem activen Funken die Kathode zugewandt, diejenige im Nachtheil, bei welcher die Kathode abgewandt wird. Ob die Einwirkung ausschliesslich oder nur zum grössten Theil an der Kathode stattfindet, habe ich nicht mit Sicherheit zu entscheiden vermocht.

15. Die Wirkung des activen Funkens wird von den meisten Oberflächen reflectirt. Von polirten Oberflächen erfolgt die Reflexion nach den Gesetzen der regelmässigen Lichtreflexion. Für die gröberen Versuche wurde der active Funke vor der einen Oeffnung eines 50 cm langen 1 cm weiten, beiderseits offenen Glasrohres angebracht, welches

eine grössere Pappscheibe durchsetzte, sodass nur durch das Rohr hindurch die Wirkung die Scheibe passiren konnte. Wurde nun hinter der zweiten Oeffnung des Rohres der passive Funke hin und her bewegt, so zeigte sich ein Einfluss auf ihn lediglich in der Verlängerung des Hohlraumes des Rohres; hier aber zeigte sich ein weit kräftigerer Einfluss, als wenn das Rohr entfernt und nur das Diaphragma beibehalten wurde. Die letztere Erscheinung war der Anlass zur Benutzung des Rohres, sie deutet selbst bereits auf eine Reflexion an den Wänden desselben. Das Funkenmikrometer wurde nun seitlich von dem aus dem Rohre austretenden Strahle so aufgestellt, dass die Längsrichtung des Funkens parallel mit der Richtung des Strahles war. Brachte man nun den Funkenstrom im Mikrometer eben zum Versagen, so trat er wieder auf, wenn eine ebene Oberfläche unter 45° gegen den Strahl geneigt, so in denselben hineingehalten wurde, dass sie nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz den Strahl auf den positiven Funken werfen musste. Die Reflexion zeigte sich mehr oder weniger an Glas, Krystallen, den Metallen, auch wenn diese Körper nicht besonders blank waren, ebenso auch an Körpern wie Porzellan, polirtes Holz, weisses Papier. Von einer stark berussten Glasplatte erhielt ich keine Reflexion.

Bei den feineren Versuchen wurde der active Funke so eingerichtet, dass er eine senkrechte gerade Linie bildete, in geringer Entfernung von ihm wurde eine grössere Platte mit senkrechtem Spalt aufgestellt, hinter welcher polirte ebene Spiegel von verschiedenen Metallen, von Glas und Bergkrystall angebracht wurden. Durch Bewegen des passiven Funkens wurden alsdann die Grenzen desjenigen Raumes ermittelt, in welchem sich hinter dem Spalt die Wirkung geltend machte. Diese Grenzen waren völlig scharfe, sie fielen stets zusammen mit den Grenzen desjenigen Raumes, in welchem das Spiegelbild des Funkens sichtbar war. Bei nicht polirten Körpern liessen sich diese Versuche wegen der Schwäche der Wirkung nicht ausführen, es ist zu vermuthen, dass bei solchen Körpern die Reflexion eine diffuse ist.

16. Beim Uebergang aus Luft in ein festes durchlässiges

Medium zeigt die Wirkung des activen Funkens eine der Brechung des Lichtes analoge Erscheinung, doch wird die Wirkung stärker gebrochen, als das sichtbare Licht. Für die gröberen Versuche diente wieder das bei den Reflexionsversuchen benutzte Glasrohr. Wurde der passive Funke in etwa 30 cm Entfernung von der dem activen Funken abgewandten Oeffnung des Rohres in dem austretenden Strahle aufgestellt und nun unmittelbar an der Oeffnung von der Seite her ein Quarzprisma mit der brechenden Kante voran in den Strahl eingeschoben, so erlosch, trotz der Durchlässigkeit des Quarzes, der Einfluss auf den passiven Funken, sobald das Prisma die Oeffnung des Rohres bedeckte. Bewegte man alsdann aber den Funken im Kreise um das Prisma herum nach der Seite hin, nach welcher das Prisma den Lichtstrahl ablenkte, so kam man bald zu Orten, an welchen sich der Einfluss wieder zeigte. Stellte man den passiven Funken nun dort auf, wo der Einfluss am kräftigsten sich zeigte, und visirte von dort aus durch das Prisma nach dem Rohr, so vermochte man nicht das Innere des Rohres und den activen Funken am Ende desselben zu erblicken; um durch das Rohr hindurch den activen Funken zu sehen, musste man das Auge um eine ganz merkliche Strecke gegen die ursprüngliche Lage der Funken zurückbewegen. Ebenso zeigte sich die Erscheinung bei Verwendung eines Steinsalzprismas. In den feineren Versuchen wurde wiederum der active Funke senkrecht gestellt und in einiger Entfernung von ihm ein senkrechter Spalt angebracht, hinter welchem das Prisma sich befand. Wurde der active Funke durch Einschalten einer Leydener Flasche leuchtend gemacht, so liess sich leicht der vom Lichte erfüllte Raum hinter dem Prisma bestimmen. Mit Hülfe des passiven Funkens konnte der von der hier besprochenen Wirkung erfüllte Raum begrenzt werden. Fig. 9 gibt das so unmittelbar durch die Versuche erhaltene Resultat im Grundriss in $^1/_2$ der natürlichen Grösse. Der Raum $abcd$ ist der vom Lichte, der Raum $a'b'c'd'$ der von unserer Wirkung erfüllte. Da die Grenzen des letzteren Raumes hier keine scharfen waren, so sind die Strahlen $a'b'$ und $c'd'$ in folgender Weise ermittelt. Der passive Funke

wurde an einem entfernteren Punkte, etwa c', an der Grenze des beeinflussten Gebietes aufgestellt. Es wurde alsdann von der Seite her ein Schirm mn (Fig. 9) mit senkrechter Kante soweit vorgeschoben, bis er den Einfluss eben aufhob. Der Ort m seiner Kante gab alsdann einen Punkt des Strahles $c'd'$. Bei anderen Versuchen wurde unter Benutzung eines Prismas von kleinem brechenden Winkel die Entfernung des Funkens vom Spalt so gross und die Breite des Spaltes so klein genommen, als es die Wahrnehmbarkeit der Wirkung irgend gestattete. Das sichtbare Licht war alsdann in ein schmales Spectrum ausgebreitet, und die Wirkung des activen Funkens zeigte sich in einem nicht sehr ausgedehnten Raume, welcher merklich stärker als das sichtbare Violett abgelenkt war. Fig. 10 zeigt die Verhältnisse, wie sie unmittelbar auf der Grundlage des Prismas aufgezeichnet wurden, r ist die Richtung der rothen, v die Richtung der violetten Strahlen, w ist diejenige Richtung, in welcher sich der Einfluss der Wirkung des activen Funkens am stärksten geltend machte.

Ob eine Doppelbrechung der Wirkung stattfindet, habe ich nicht constatiren können. Meine Quarzprismen gestatteten keine hinreichende Trennung der Strahlen, meine Kalkspathstücke erwiesen sich als zu undurchlässig.

17. Nach Kenntniss des bisher Mitgetheilten wird man darin einig sein, dass bis zum Beweise des Gegentheils das Licht des activen Funkens als die nächste Ursache der von ihm ausgehenden Wirkung betrachtet werden müsse. Jeder anderen Muthmassung, welche auf Bekanntes zurückgeht, wird durch den einen oder den anderen Versuch widersprochen. Ist aber die beobachtete Erscheinung überhaupt eine Wirkung des Lichtes, so ist sie doch nach Ergebniss der Brechungserscheinungen lediglich eine solche des ultravioletten Lichtes. Dass sie nicht eine solche der sichtbaren Lichtarten ist, wird schon durch den Umstand bewiesen, dass Glas und Glimmer für jene undurchlässig, für diese durchlässig sind. Dass hingegen die Wirkung eine solche des ultravioletten Lichtes sei, wird durch die Absorptionserscheinungen an sich wahrscheinlich gemacht. Wasser, Bergkrystall, die Sulfate der Leichtmetalle sind hervorragend durchlässig für

ultraviolettes Licht und für die hier untersuchte Wirkung; Benzol und verwandte Körper sind in auffälliger Weise undurchlässig für beide. Uebrigens scheinen die in unseren Versuchen wirksamen Strahlen an der äussersten Grenze des bisher untersuchten Spectrums zu liegen. Wenigstens ging das auf empfindlichen, käuflichen Trockenplatten aufgenommene Spectrum des Funkens kaum bis zu der Stelle, an welcher die stärkste Einwirkung auf den passiven Funken stattfand. Auch zeigte sich in der Photographie kaum ein Unterschied, ob nun das Licht durch Leuchtgas hindurchgegangen war oder nicht, während der Unterschied in der Wirkung auf den Funken ein sehr grosser war. Fig. 11 zeigt die Ausdehnung einiger aufgenommenen Spectren. Unter a ist in r der Ort des sichtbaren Roth, unter v derjenige des sichtbaren Violett, unter w derjenige der stärksten Wirkung auf den positiven Funken angegeben. Die übrigen Reihen geben die Breite und Lage der photographischen Eindrücke, b nach dem Durchgang lediglich durch Luft und Quarz, c nach dem Durchgang durch Leuchtgas, d nach dem Durchgang durch eine dünne Glimmerplatte, e nach dem Durchgang durch Glas.

18. Unsere Annahme, dass die vorliegende Wirkung dem Lichte zuzuschreiben sei, erhält eine Bestätigung durch die Erfahrung, dass die gleiche Wirkung auch durch eine Reihe der gewöhnlichen Lichtquellen hervorgerufen werden kann. Freilich gibt die Lichtstärke im gewöhnlichen Sinne des Wortes durchaus keinen Maasstab für die Wirksamkeit, und es bleibt für unsere Versuche der schwach sichtbare Funke des Inductoriums eine der wirksamsten Lichtquellen. Lässt man den Funkenstrom eines beliebigen Inductoriums zwischen Kugeln übergehen, zieht die Kugeln so weit auseinander, dass der Funke eben versagt, und nähert nun die Flamme einer Kerze bis auf etwa 8 cm, so setzt der Funkenstrom wieder ein. Man wird zunächst der heissen Luft der Flamme die Wirkung zuschreiben; bemerkt man aber, dass ein kleines und dünnes eingeschobenes Glimmerblättchen die Wirkung aufhebt, eine viel grössere Quarzplatte aber dieselbe nicht aufhebt, so wird man die hier untersuchte Wirkung wieder-

erkennen. Wie die Kerze wirken alle verwandten Flammen von Gas, Holz, Benzin u. s. w. Auch die nichtleuchtende Flamme des Alkohols und des Bunsen'schen Brenners erweisen sich wirksam, und bei der Kerzenflamme scheint die Wirkung mehr von dem unteren, nichtleuchtenden Theil, als von dem oberen, leuchtenden auszugehen. Von einer kleinen Wasserstoffflamme war kaum eine Wirkung zu erhalten. Ferner erwiesen sich unwirksam das Licht des in der Flamme oder galvanisch weissglühenden Platins, eine kräftige, in nächster Nähe des Funkens angezündete Phosphorflamme, brennendes Natrium und Kalium. Brennender Schwefel zeigte ebenfalls keinen Einfluss, doch wohl nur wegen der geringen Intensität seiner Flamme, denn die Flamme des Schwefelkohlenstoffs zeigte einige Wirkung. Eine weit kräftigere Wirkung als alle bisher genannten Lichtquellen zeigte das Magnesiumlicht, sein Einfluss machte sich in dem Abstand eines Meters geltend. Etwas schwächer und bis auf eine Entfernung eines halben Meters wirkend war das Drummond'sche Kalklicht, erzeugt mit Hülfe eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses, doch dürfte die Wirkung wesentlich der Gebläseflamme zukommen; ob nämlich der Kalkcylinder in die Flamme gebracht wurde oder nicht, machte keinen grossen Unterschied. Vom Sonnenlicht erhielt ich niemals eine unzweideutige Wirkung. zu welcher Zeit des Tages und des Jahres ich bisher auch zu prüfen Gelegenheit hatte. Concentrirte ich das Sonnenlicht mit Hülfe einer Quarzlinse auf den Funken, so war eine geringe Wirkung vorhanden, doch war eine solche auch mit Hülfe einer Glaslinse zu erhalten und dürfte deshalb der Erwärmung zugeschrieben werden. Von allen Lichtquellen aber ist weitaus die wirksamste der electrische Lichtbogen, er ist zugleich die einzige, welche mit dem Funken wetteifern kann. Zieht man die mit Kugeln versehenen Pole eines Inductoriums so weit auseinander, dass der Funke eben nicht mehr übergeht, und entzündet in 1, 2, 3, ja 4 m Abstand den Lichtbogen, so entsteht gleichzeitig mit ihm wieder der Funkenstrom und versagt auch wieder, wenn der Lichtbogen erlischt. Durch eine enge, vor dem Lichtbogen aufgestellte Oeffnung kann man das violette Licht

des schwachleuchtenden eigentlichen Bogens von dem der weissglühenden Kohlen trennen; man findet, dass der Einfluss im wesentlichen schon von dem ersteren ausgeht. Mit dem Lichte des electrischen Bogens habe ich einen grossen Theil der früher beschriebenen Versuche wiederholt, so die Versuche über die geradlinige Ausbreitung, die Reflexion, die Brechung der Wirkung, sowie die Absorption derselben durch Glas, Glimmer, Leuchtgas und andere Körper.

Nach den Resultaten unserer Versuche hat das ultraviolette Licht die Fähigkeit, die Schlagweite der Entladungen eines Inductoriums und verwandter Entladungen zu vergrössern. Die Verhältnisse, unter welchen es bei derartigen Entladungen seine Wirkung äussert, sind freilich recht complicirte, und es ist also wünschenswerth, die Wirkung auch unter einfacheren Bedingungen, insbesondere unter Vermeidung des Inductoriums zu studiren. Bei dem Versuche, nach dieser Hinsicht Vortheile zu erlangen, bin ich auf Schwierigkeiten gestossen. Ich beschränke mich deshalb gegenwärtig darauf, die festgestellten Thatsachen mitzutheilen, ohne eine Theorie über die Art, wie die beobachteten Erscheinungen zu Stande kommen, zu versuchen.

Karlsruhe, im Mai 1887.

XV. *Ueber die Compressibilität von verdünnten Salzlösungen und die des festen Chlornatriums; von W. C. Röntgen und J. Schneider; mitgetheilt von W. C. Röntgen.*

Hr. M. Schumann hat im Märzheft dieses Jahrganges der Annalen seine Untersuchungen über die Compressibilität von wässerigen Chloridlösungen veröffentlicht; unter den mitgetheilten „Resultaten“ finden wir auch das folgende: „Schwache Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei ca. 15° und von Chlorammonium und Chlorstrontium bei 0° besitzen eine grössere Compressibilität, als Wasser von der-

selben Temperatur." Diese auf p. 44 u. ff. ausführlich besprochene „Anomalie verdünnter Lösungen einiger Salze" steht mit unseren Erfahrungen in directem Widerspruch.

Die Ermittelung des Einflusses, den geringe Beimengen zum reinen Wasser auf die Compressibilität desselben ausüben, war für uns aus naheliegenden Gründen Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen, deren Resultate in unserer Veröffentlichung[1]) nicht ausführlich mitgetheilt wurden, sondern blos in dem Satz auf p. 168 Erwähnung fanden: „Da wir gefunden hatten, dass eine geringe Quantität von gelösten fremden Substanzen die beiden Constanten" (der Compressibilität und der Capillarität) „nur äusserst wenig beeinflusst etc." Unsere Versuche wurden zum Theil bei 18°, zum Theil bei 0° mit verschiedenen Lösungen angestellt; aber keine derselben hatte eine „Anomalie" gezeigt. Wir hatten somit einige Ursache, die Richtigkeit der Schumann'schen Angaben zu bezweifeln, da aber Hr. Schumann mittheilt, dass „die Thatsache, dass die Anomalie verdünnter Salzlösungen immer nur bei einer der beiden Beobachtungstemperaturen auftritt, und dass die Compressibilität deshalb eine grosse Abhängigkeit von der Temperatur zeigt", so haben wir neuerdings die Versuche wiederholt mit Lösungen von KCl und $CaCl_2$, die möglichst genau dieselbe Temperatur und dieselbe Zusammensetzung hatten, wie die des Hrn. Schumann. Diese Versuche ergaben aber im wesentlichen dasselbe, wie unsere früheren, und wir können nunmehr mit voller Gewissheit sagen, dass das von Hrn. Schumann gefundene Resultat: die schwachen (2,52, resp. 3,86 proc.) Lösungen von KCl und $CaCl_2$ besitzen bei 15° eine grössere Compressibilität, als Wasser von derselben Temperatur, nicht richtig ist.

Wir glauben, von einer Besprechung der von Hrn. Schumann für sein Resultat angeführten „Wahrscheinlichkeitsgründe", sowie von der Mittheilung unserer Ansicht über die Ursache der von Hrn. Schumann als Anomalie gedeuteten Erscheinung absehen zu können, eine andere Aeusserung des Verfassers veranlasst uns jedoch noch zu einer Bemerkung.

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 165. 1886.

Auf p. 41 hat der Verfasser einige von verschiedenen Beobachtern gefundene Compressionscoëfficienten zusammengestellt und schliesst aus dieser Zusammenstellung, dass die aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Werthe „recht gut" mit anderen und „besonders gut mit den gleichzeitig festgestellten Werthen der Hrn. Röntgen und Schneider übereinstimmen". Der nächste Satz lautet: „Die in der soeben dargelegten Uebereinstimmung begründete Sicherheit der hier ermittelten Werthe kommt auch den Bestimmungen mit verdünnten Lösungen zu, von denen einige insofern Anomalien ergeben haben, als ihre Compressibilität grösser als diejenige des Wassers gefunden wurde."

Eine so besonders gute Uebereinstimmung hatten wir eigentlich nicht erwartet, und deshalb haben auch wir einmal speciell die von Hrn. Schumann für die Compressibilität der Kochsalzlösungen gefundenen Werthe verglichen mit denen, die sich aus unseren Versuchen ergeben; dabei stellte sich heraus, dass die Uebereinstimmung doch keine so besonders gute ist; es kommen z. B. Abweichungen im Betrag von nahezu 10 Proc. vor, was in Anbetracht der Genauigkeit, die man nach unserer Erfahrung bei Compressionsversuchen erreichen kann, recht viel ist. Auf welchem Wege Hr. Schumann zu den Zahlen gekommen ist, die er in der Tabelle auf p. 41 unseren Werthen gegenüberstellt, ist in der Arbeit nicht genauer angegeben.

Wir benutzen die Gelegenheit, um zu unserer Arbeit einige Vervollständigungen zu liefern. Zunächst sei erwähnt, dass wir leider versäumt haben, die auf p. 168 unserer Arbeit in Aussicht gestellte genauere Angabe über den Einfluss der absorbirten Luft auf die Compressibilität des Wassers zu machen. Wir müssen deshalb nachträglich mittheilen, dass wir uns durch viele Versuche davon überzeugt haben, dass möglichst luftfreies und bei Atmosphärendruck mit Luft gesättigtes Wasser keine merklich verschiedene Compressibilität besitzen. Wir können mit Bestimmtheit angeben, dass der Unterschied der Compressibilitäten jedenfalls geringer ist als 2 pro Mille. Die von Colladon und Sturm gefundene be-

deutende Verschiedenheit in dem Verhalten von luftfreiem und lufthaltigem Wasser beruht daher auf einem Irrthum.

Als zweiten Nachtrag bringen wir das Resultat von neueren Versuchen über die Compressibilität von festem NaCl. Spaltenfreie Steinsalzstäbchen wurden in das eine Piëzometer gebracht, und der übrige Raum desselben mit concentrirter NaCl-Lösung ausgefüllt. Aus der in derselben Weise wie früher ausgeführten Bestimmung der relativen scheinbaren Compressibilität dieser Mischung, der bekannten relativen scheinbaren Compressibilität der concentrirten NaCl-Lösung, dem durch Wägungen bestimmten Verhältniss der Volumina des festen Salzes und der concentrirten Lösung konnte die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl berechnet werden. Diese Rechnung ergab den Werth **0,049**.

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass dieser Werth nicht sehr verschieden ist von der Zahl 0,044, den man erhält, wenn man die von uns für die relative scheinbare Compressibilität der NaCl-Lösungen aufgestellte Interpolationsformel[1]) über das durch die Löslichkeit des NaCl begrenzte Gebiet hinaus anwendet und die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl berechnet, indem man in jener Formel $n = \infty$ setzt.[2])

Falls weitere Versuche mit anderen Salzen zu demselben Ergebnisse führen sollten, würde nachgewiesen sein, dass es möglich ist, die Compressibilität eines festen Körpers aus der Compressibilität seiner Lösungen wenigstens ungefähr zu berechnen.

Legt man die von uns zu $2{,}9 . 10^{-6}$ angenommene Compressibilität des Glases zu Grunde (oder setzt man die Compressibilität des Wassers bei $18^0 = 46{,}7 . 10^{-6}$, was auf dasselbe hinauskommt), so findet man die wahre Compressibilität des Steinsalzes bei 18^0:

aus unseren Versuchen mit festem NaCl $= 5{,}0 . 10^{-6}$;

aus der Interpolationsformel für die relative scheinbare Compressibilität der Lösungen $= 4{,}8 . 10^{-6}$;

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**. p. 193. 1886.

2) Vgl. die Fussnote, l. c. p. 195.

aus der Interpolationsformel für die relative moleculare Compressibilität[1]) (Dichte des festen NaCl = 2,1676) $= 4{,}7 . 10^{-6}$.

Hr. Braun leitet aus seinen Versuchen[2]) den Werth $1{,}4 . 10^{-6}$ bei 1^0 ab. In Anbetracht dieser Nichtübereinstimmung halten wir es für angemessen, unsere Beobachtungen ausführlich mitzutheilen. Bezüglich der Bedeutung der in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen, sowie der Berechnung und der Berücksichtigung der Fehlerquellen verweisen wir auf unsere citirte Abhandlung.

Mischung von festem NaCl und concentrirter Lösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	20,410 cm	3,380 cm	8^h 46^m
2	26,575 „	5,330 „	9 1
3	20,470 „	3,550 „	2
4	20,500 „	3,550 „	17
5	26,570 „	5,425 „	31
6	20,550 „	3,675 „	32
7	20,565 „	3,660 „	46
8	21,640 „	4,005 „	57
9	20,590 „	3,710 „	58
10	20,610 „	3,720 „	10 8
11	26,870 „	5,640 „	23
12	20,650 „	3,830 „	24
13	20,630 „	3,755 „	38
14	26,780 „	5,580 „	53
15	20,630 „	3,780 „	54,5
16	20,580 „	3,680 „	11 8

Die Temperatur im Compressionscylinder betrug $17{,}9^0$.

Für das Verhältniss der corrigirten Depressionen in den Piëzometern II und I ergibt sich: aus den Ablesungen 1, 2 und 4 der Werth 0,303; aus den Ablesungen 4, 5 und 7 der Werth 0,300; aus den Ablesungen 10, 11 und 13 der Werth 0,303; aus den Ablesungen 13, 14 und 16 der Werth 0,300. Das Mittel aus diesen Werthen ist 0,3015; dividirt man diese Zahl durch 1,041, so erhält man 0,290 als relative scheinbare Compressibilität der Mischung.

Frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass sehr leicht

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 201.

2) Braun, Wied. Ann. **30.** p. 266. 1887.

Luft in Bläschenform und namentlich in den kleinen Spalten der Steinsalzstücke vorhanden ist, und dass dadurch das Resultat der Versuche beträchtlich gefälscht werden kann. Wir haben deshalb zu den oben mitgetheilten Versuchen spaltenfreie Stücke eines sehr reinen Steinsalzkrystalles verwendet, die vor dem Einfüllen einzeln mit der Lupe untersucht wurden. Um aber ja sicher zu sein, haben wir mit derselben Füllung des Piëzometers 5 Compressionsversuche bei bedeutend geringerem Drucke (ungefähr $^1/_6$ des gewöhnlich angewandten Druckes) angestellt[1]), von denen einer in der obigen Tabelle mitgetheilt ist (Ablesungen 7, 8, 9 und 10). Diese Versuche ergeben für die relative scheinbare Compressibilität die Werthe: 0,286, 0,288, 0,287, 0,292, 0,292. Die Uebereinstimmung untereinander ist, wie zu erwarten war, weniger gut; der Mittelwerth 0,290 stimmt aber so gut mit dem bei Anwendung grösserer Drucke gefundenen überein, wie es nur möglich sein kann, wenn gar keine Luft in dem Piëzometer enthalten ist.

Das Volumen der Mischung betrug bei 18,0° und Atmosphärendruck: 62,675 ccm.

Die Wägungen ergaben:

Masse des leeren Piëzometers = 63,760 g;

Masse des mit der Mischung gefüllten Piëzometers = 171,318 g.

Beide Wägungen sind noch auf den luftleeren Raum zu reduciren. Die Dichte des zu den Compressionsversuchen gebrauchten festen NaCl fanden wir mit Hülfe des Pyknometers =2,1676 bei 18,0°; die Dichte der concentrirten NaCl-Lösung ist nach früheren Bestimmungen bei 18,0° = 1,2011.

Die relative scheinbare Compressibilität der concentrirten NaCl-Lösung bei 18,0° haben wir in unserer Arbeit zu 0,566 angegeben.

Diese Data liefern für die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl den oben angegebenen Werth 0,049.

Phys. Labor. der Univ. Giessen, 2. Mai 1887.

1) Vgl. Röntgen u. Schneider, l. c. p. 182.

XVI. *Ueber die Aufnahme des Wasserdampfes durch feste Körper; von Dr. T. Ihmori.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 12.)

§ 1. In diesen Annalen[1]) ist eine empfindliche Wage beschrieben worden, geeignet zur Messung der dünnen Wasserbeschläge, welche sich auf Glas und anderen Körpern in feuchtem Raume bilden.

Ich habe diese Wage neuerdings angewandt auf die Untersuchung von Materialien, welche bei feinen Wagenconstructionen vorkommen, sowie auf die Prüfung der zu Gewichtssätzen benutzten Körper Platin und Bergkrystall. Ein Theil des Versuchsmaterials, nämlich eine Reihe von Platin und Bergkrystallgewichtsstücken, sowie eine Anzahl von bearbeiteten Achatstücken wurde von der Normalaichungscommission zu Berlin gütigst zur Verfügung gestellt; ich spreche dafür der Commission hiermit meinen besten Dank aus. Auf Anregung der genannten Commission wurden auch einige der neuen Jenenser Thermometergläser der Untersuchung unterzogen und dazu Proben dieser Gläser von Hrn. Dr. Schott in Jena freundlichst überlassen.

§ 2. Die frühere Untersuchung hatte bereits ergeben, dass der Wasserbeschlag am Platin, wenn überhaupt sich ein solcher bildet, jedenfalls so gering ist, dass die Empfindlichkeit des damals benutzten Instrumentes zu seiner Bestimmung nicht ausreicht. Als ich nun daran ging, die Empfindlichkeit der Wage zu erhöhen, zeigte es sich, dass die letztere für die beabsichtigten feineren Messungen noch der Verbesserung bedürftig war.

Es ist an der a. a. O. beschriebenen Wage Siegellack angewandt. Allein dieser Körper nimmt in ähnlicher Weise wie Schellack[2]) ziemlich viel Wasser auf und musste schon deshalb bei der Neuconstruction der Wage gänzlich vermieden werden. Es zeigte sich ferner, dass Messing — aus welchem Material bei der alten Wage die Lager für die Endschneiden

1) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.
2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 505.

gemacht waren — indem es sich mit der Zeit in feuchtem Raum mehr und mehr oxydirt, anfängt mehr und mehr Wasser aufzunehmen; auch dies führt Fehler herbei, indem der Wasserbeschlag sich auf den beiden Lagern nicht in gleicher Stärke bildete. Durch wiederholtes Putzen der Lager konnte der Fehler so ziemlich unschädlich gemacht werden, ganz beseitigt wurde er, als die Lager aus Platin gemacht wurden.

Die neue Construction des Balkens zeigt Fig. 12. Die aus Stahl gefertigten, besonders geschliffenen Schneiden *m*, *e*, *e* tragen ringförmige gespaltene Fortsätze, welche über den gläsernen Balken geschoben sind und sich an ihm durch Federkraft festhalten. An der Mittelschneide ist, ebenfalls durch Federkraft, der Rahmen *r* aus dünnem Messingdraht für den Spiegel *s* befestigt; an den beiden Stellen, an welchen der Draht die Mittelschneide fasst, ist er geschlitzt, und die Schlitze sind über die Schneide geschoben. Der Ablesespiegel *s* wird in gleicher Weise durch die Schlitze σ, σ gehalten. Das Laufgewicht *p* dient zur Regulirung der Empfindlichkeit. Das Lager für die Mittelschneide ist eine cylindrisch hohl geschliffene Achatplatte *a*, auf deren tiefster Linie die gehöhlte Schneide mit 2 Punkten aufruht. Die Lager für die Endschneiden sind, wie schon erwähnt, aus Platin. Das Gewicht des Balkens nebst Zubehör beträgt 0,43 g, das Gewicht eines Platinlagers 0,02 g.

Dieser Wage konnte bei einer Belastung von 0,5 g auf jeder Seite eine Empfindlichkeit von 200 Scalentheilen[1]) per Decimilligramm ertheilt werden, ohne dass irgend welche Trägheit oder Unsicherheit bemerkt wurde; nur müssen die Stahlschneiden von Zeit zu Zeit mit feinstem Schmirgel geputzt werden. — Dagegen gelang es nicht, für höhere Belastungen gute Resultate zu erzielen.

Alle Versuche wurden wie die früheren im Vacuum angestellt.[2])

§ 3. Die folgende Tabelle enthält einige für Metallbleche erhaltene Resultate, angeschlossen ist eine Angabe

1) Die Ablesungen am Spiegel geschahen ganz wie früher, vgl. Warburg u. Ihmori, l. c. p. 484.

2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 485. § 3.

über Siegellack. Die Bezeichnungen sind die der früheren Abhandlung: S ist die Oberfläche in Quadratcentimetern, G das Gewicht des untersuchten Körpers in Grammen, ε die Empfindlichkeit der Wage in Scalentheilen per Decimilligramm, ϑ_1 und ϑ die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs, p_1 und p die entsprechenden Wasserdampfdrucke, m die niedergeschlagene Wassermasse in Scalentheilen (die Correction wegen des Auftriebes[1]) ist nur bei den blanken Metallen angebracht). $d.10^6$ ist die „Dicke" der Wasserschicht in Millionstel Centimetern[2]) oder die per Quadratcentimeter niedergeschlagene Wassermenge in Millionstel Gramm.

Tabelle 1.

	S	G	ε	ϑ_1	ϑ	p_1	p	p_1-p	m	$d.10^6$
Messing, gefirnisst	6,0	0,5	70	16,2	14,9	13,68	12,59	1,09	120 in 20'	28.6
Messing, blank	„	„	180	14,3	13,0	12,12	11,14	0,98	2,7	0,27
Messing, 7 Wochen an der Luft gelegen	„	„	200	18,3	16,8	15,62	14,21	1,41	28 in 15'	2,33
Stahl blank	3,8	„	180	17,4	15,9	14,76	13,42	1,34	4,2	0.61
„ gelb angelaufen . . .	„	„	180	16,4	15,2	13,86	12,84	1.02	12,4 in 40'	1.51
Nickel	4,92	„	180	17,4	16,3	14,76	13,77	0,97	8,7	0.98
„	„	„	„	16,1	14.8	13,60	12,51	1,09	8.9	1.00
Siegellack	3	„	100	14,6	13,2	12,35	11,28	1,07	93 in 1 St.	31.0

Es ergibt sich:

1. Mit Schellackfirniss überzogenes Metall nimmt viel Wasser auf, die Beendigung der Absorption wurde nicht abgewartet.

2. Auf „blanken" Metallen wird nur wenig Wasser niedergeschlagen.

3. Oxydirte Metalloberflächen nehmen verhältnissmässig viel Wasser auf. Dasselbe wird übrigens — was in der Tabelle nicht vermerkt ist — in trockenem Raum nur zum Theil wieder abgegeben.

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 487. (1).
2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 496. (2).

4. Siegellack verhält sich, wie schon § 1 erwähnt, ähnlich wie Schellack[1]); die Beendigung der Absorption wurde hier, wie auch unter 3, nicht abgewartet.

Die kleine Wasseraufnahme durch die als „blank" bezeichneten Metalle rührt vielleicht von einer dünnen Oxydschicht her; ich erwähne, dass es hier 10—15′ dauerte, bis die Absorption beendet war, und dass nach Verbindung mit dem Trockenapparat die Wage erst nach 20—30′ auf ihren alten Stand zurückging. Dieses Verhalten ist ganz anders, als das des Glases, bei welchem nach Herstellung des Dampfdruckes 0 der Wasserbeschlag in längstens 1′ verschwunden ist.[2])

§ 4. Achat nimmt, wie die folgende Tabelle zeigt, sehr viel Wasser auf, das Ende der Absorption wurde nicht abgewartet, die Werthe m sind die in der ersten Stunde erhaltenen. In trockenem Raum wird das aufgenommene Wasser langsam wieder abgegeben. Die Correction auf den Auftrieb ist hier nicht angebracht.

Die benutzten Achatstücke gehören dem Hrn. Mechaniker Stückrath in Berlin; es waren Schneiden, Pfannen (A und B) und sogenannte Hütchen (C).

Tabelle 2.

Achat.

	S	G	ε	ϑ_1	ϑ	p_1	p	p_1-p	m pro Stunde	$d.10^6$
A_1 roth	2,34	0.5	180	17,0	15,7	14,40	13,25	1,15	427	101
A_2 hell	2,84	0,45	„	17,6	16,2	14,95	13,68	1,27	287	56,2
A_3 gelb	1,80	0,4	140	17,1	16,0	14,49	13,51	0,98	324	128
B_1 hell	2,34	0,35	180	17,9	16,8	15,23	14,21	1,02	439	104
B_2 gelb	0,63	0,08	200	19,4	17,8	16,73	15,14	1,59	206	164
C_1 hell	0,92	0,24	160	18,3	16,7	15,62	14,12	1,50	171	116
C_2 hell	1,02	0,25	200	18,9	17,2	16,22	14,58	1,64	185	90,6
C_3 hell gelb	0,7	0,14	160	18,8	17,3	16,12	14,67	1,45	107	95,5
C_3 gewaschen	0,7	0,14	160	16,9	15,8	14,30	13,34	0,96	116	104

§ 5. Es folgen die Resultate für Gewichtsstücke aus Bergkrystall, deren fünf untersucht wurden. m bedeutet hier

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 505.
2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 499.

in Scalentheilen die Ablenkung, welche die Wage bei Herstellung des angegebenen Wasserdampfdrucks erfuhr; α ist der Auftrieb in Scalentheilen[1]); $m + \alpha$ mithin die aufgenommene Wassermenge in Scalentheilen.

Tabelle 3.
Bergkrystall.

	S	G	s	ϑ_1	ϑ	p_1	p	p_1-p	m	α	$m+\alpha$	$d.10^6$
I	1,8	0,5	220	17,0	14,3	14,40	12,12	2,28	1,6	4,0	5,6	1,42
„	„	„	„	17,0	„	14,40	12,12	2,28	1,7	„	5,7	1,44
mit Wasser behandelt	„	„	260	16,4	„	13,86	12,12	1,74	−2	„	2,0	0,43
	„	„	„	16,4	„	13,86	12,12	1,74	−2	„	2,0	0,43
II	1,04	0,2	220	16,7	15,0	14,12	12,67	1,45	6	1,8	7,8	3,4
„	„	„	„	16,7	15,0	14,12	12,67	1,45	6	1,8	7,8	3,4
m. Leder abger.	„	„	260	17,9	16,3	15,23	13,77	1,46	2,7	2,4	5,1	1,9
m. Wass. behand.	„	„	„	13,6	11,8	11,58	10,30	1,28	−1	1,8	0,8	0,3
III	0,64	0,1	240	16,6	14,9	14,04	12,59	1,45	8,5	1,0	9,5	6,2
„	„	„	240	16,6	15,0	14.04	12,67	1,37	8,5	1,0	9,5	6,2
mit Leder abgerieben	„	„	260	17,2	15,4	14,58	13,00	1,58	2,9	1,1	4,0	2,4
	„	„	260	17,4	15,4	14,76	13,00	1,76	2,8	1,0	3,8	2,3
m. Wass. behand.	„	„	240	17,4	15,4	14,76	13,00	1,76	0	0,9	0,9	0,6
IV	„	„	220	16,4	14,7	13,86	12,43	1,43	4,5	0,9	5,4	3,8
„	„	„	220	17,0	15,0	14,40	12,67	1,73	4,4	0,9	5,3	3,8
m. Wass. behand.	„	„	200	17,2	15,8	14,58	13,34	1,24	−0,5	0,9	0,4	0,3
V	„	„	280	17,2	15,9	14,58	13,42	1,16	2,5	1,2	3,7	2,1
„	„	„	280	17,2	15,9	14.58	13,42	1,16	2,3	1,2	3,5	2,0
m. Wass. behand.	„	„	200	17,2	15,9	14,58	13,42	1,16	−0,5	0,9	0,4	0,3

Die Gewichtsstücke wurden zunächst nur durch Abbürsten gereinigt; sie zeigten dann eine nicht unbeträchtliche Absorption; die Werthe $d.10^6$ sind von derselben Grössenordnung wie bei Glas. Durch Abputzen mit Leder wird die Absorption verkleinert, mehr noch durch Abwaschen mit Wasser; nach dieser Behandlung ergibt sich m selbst überall 0 oder negativ.

Der Wasserbeschlag bildete sich im allgemeinen in 5′ aus und verschwand in trockenem Raum zum grössten Theil in sehr kurzer Zeit.

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 487. (1), durch Δm bezeichnet; $1/s$ ist hier genauer $1/s - 1/s'$ ersetzt, wo s' das specifische Gewicht des Platins bedeutet.

§ 6. Tab. 4 gibt die für Platingewichtsstücke erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 4.
Platin.

	S	G	ε	ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p-p_1$	m	$d.10^6$
Gew. I	4	0,5	200	17,7	16,2	15,04	—	—	9,8	1,22
m. Leder abgerieben	„	„	„	—	—	—	—	—	0	0
Gew. II „ „ „	„	„	300	—	—	—	—	—	0	0
Gew. III	4,4	„	220	15,6	14,1	13,17	11,96	1,21	3,2	0,33
„	„	„	„	15,9	14,1	13,42	11,96	1,46	3,3	0,34
„ „ „ „	„	„	200	14,8	13,2	12,51	11,28	1,23	1,7	0,19
„ „ „ „	„	„	„	15,2	13,8	12,84	11,73	1,11	1,7	0,19
Gew. IV	3,7	0,2	220	14,8	13,3	12,51	11,36	1,15	3,2	0,39
„	„	„	„	14,8	13,3	12,51	11,36	1,15	3,1	0,38
„ „ „ „	„	„	240	—	—	—	—	—	0	0
Gew. V „ „ „	„	„	280	—	—	—	—	—	0	0

Die Platinstücke wurden zunächst geprüft, nachdem sie nur durch Abbürsten gereinigt waren. Der Versuch wurde sodann wiederholt, nachdem sie mit Leder abgeputzt waren; bei vier der geprüften Gewichtsstücke verschwand durch die letztere Behandlung die Wasseraufnahme gänzlich, nur bei einem Stück, Nr. III, gelang es nicht, sie zu beseitigen; es war dies, der Form und dem Aussehen nach zu urtheilen, ein älteres Gewichtsstück.

Da, wo die Absorption 0 beobachtet wurde, hatten ϑ_1 und ϑ ähnliche Werthe, wie in den anderen Fällen; es ist versäumt worden, diese Werthe hier genau zu notiren; daher sind sie in der Tabelle nicht aufgeführt.

§ 7. Es schien möglich, dass dem Platin durch das Abreiben mit Leder eine fettige Oberfläche ertheilt wurde und dadurch die Fähigkeit, Wasserdampf zu condensiren, verloren ging. Da es principiell von Interesse war, festzustellen, ob für eine reine Platinoberfläche durch die benutzte hochempfindliche Wage eine merkliche Wasseraufnahme nachgewiesen werden könne, so wurde ein Versuch mit einem 0,5 g schweren Platinblech von 27,5 qcm Oberfläche gemacht und dieses nur durch Glühen gereinigt. Während die Wage eine Empfindlichkeit $\varepsilon = 183$ besass, ergab

sich die Absorption unmerklich. Bei den Versuchen wurden an beiden Seiten der Wage gleiche Stücke dicken Platindrahts (*D*) aufgehängt, sodann abwechselnd der eine Draht *D* durch das Blech (*B*) ersetzt und wieder an seinen Platz gebracht.

In der folgenden Tabelle verzeichne ich die Ablesungen an der Scala im trockenen (a_0) und feuchten (a) Raum. Zunahme der Ablesung bedeutet ein Schwererwerden des Armes, an welchem das Blech aufgehängt war.

Tabelle 5.

Nr.		ϑ_1	ϑ	a_0	a
1	*D*	15,9	14,6	455	455,4
2	*B*	16,0	14,6	559,2	559
3	*D*	15,9	14,6	508	508
4	*B*	17,4	15,7	407,5	409
5	*B*	18,5	16,9	469,5	470,5
6	*B*	13,6	11,6	475	475

Bei Nr. 4—6 wurde das Blech jedesmal frisch durch Glühen gereinigt. Man sieht, dass in zwei Fällen (bei Nr. 4 und 5) bei *B* eine kleine Zunahme der Ablesung bei Zulassung des Wasserdampfs erfolgte (1—1.5 Scalentheil). In der That ist bei diesem Versuch die grösste Vorsicht zu beobachten, wenn er richtig ausfallen soll; nach dem Glühen darf das Blech durchaus nicht mit dem Finger berührt, sondern muss mittelst einer reinen Pincette gefasst und an die Wage gehängt werden.

Betrüge die Absorption durch das benutzte Blech 1 Scalentheil, so würde sich $d.10^6$ zu 0,02, d. h. die Dicke der Schicht $^1/_5$ Milliontelmillimeter ergeben. Schlägt sich also eine Wasserschicht nieder, so ist ihre Dicke kleiner als diese Grösse.

§ 8. Aus § 3—6 ergibt sich für die Construction einer Wage, welche von hygroskopischen Einflüssen möglichst befreit sein soll:

1. Dass es sich empfiehlt, die Metalltheile des Balkens überall, wo es möglich ist, zu platiniren; Anwendung von Schellackfirniss ist jedenfalls sehr unvortheilhaft.

2. Dass womöglich Anwendung von Achat am Wagebalken vermieden werde. Vielleicht kann man den Achat durch Bergkrystall ersetzen.

Als Material für Normalgewichtsstücke scheint nach § 5—6 bezüglich des hygroskopischen Verhaltens Platin den Vorzug vor Bergkrystall zu besitzen; in derselben Beziehung sind platinirte Gewichtsstücke aus Messing, wie sie Hr. Stückrath bis zu 1 g abwärts anfertigt, vortheilhaft.

Anhang. — Ich verzeichne hierunter die Resultate, welche ich für die Wasseraufnahme bei drei verschiedenen Jenenser Thermometergläsern erhalten habe. Die Zusammensetzung der durch XVI^{III} und XVIII^{III} bezeichneten Gläser ist nach gefälliger Angabe des Hrn. Dr. Schott die der ebenso bezeichneten Gläser in der Abhandlung des Hrn. H. F. Wiebe[1]); es enthält also XVI^{III} 67,5 Kieselsäure, 14 Natron, 7 Zinkoxyd, 7 Kalk, 2,5 Thonerde, 2 Borsäure; XVIII^{III} 52 Kieselsäure, 9 Kali, 30 Zinkoxyd, 9 Borsäure.

Die Untersuchung ist genau so geführt wie die entsprechende der mehrfach citirten Abhandlung[2]); auch die Bezeichnungen der folgenden Tabelle sind dieselben. Der zeitliche Verlauf der Erscheinung war ähnlich wie bei den früher untersuchten Gläsern.[3])

Die Vergleichung der letzten Columne ($d.10^6$) der vorstehenden Tabelle mit der entsprechenden der früheren Abhandlung[4]) lehrt, dass die Dicke der Wasserhaut bei den Jenenser Gläsern grösser ist, als bei Bleiglas und ungefähr von derselben Grösse, wie bei Thüringer- und Kaliglas unter den nämlichen Verhältnissen. Die Behandlung mit siedendem Wasser setzt auch bei Jenenser Glas die Wasseraufnahme erheblich herab.

---

1) H. F. Wiebe, Berl. Ber. **40.** p. 1021. 1885.
2) l. c. § 11.
3) l. c. §§ 4 und 13.
4) l. c. p. 497.

Tabelle 6.

Jenenser Glas.

XVI^{III}. Spec. Gew. 2,58. $S = 32{,}6$. $\varepsilon = 100$.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10^6$
18,4	16,3	15,7	13,8	1,9	107,4	3,30
15,7	9,7	13,3	9,0	4,3	25,7	0,79
		mit siedendem Wasser behandelt				
16,8	14,8	14,2	12,5	1,7	20,9	0,64

XVIII^{III}. Spec. Gew. 2,78.

Erste Probe (α). $S = 30{,}4$. $\varepsilon = 100$.

18,1	15,9	15,4	13,4	2,0	66,4	2,18
18,5	10,0	15,8	9,1	6,7	9,7	0,32
		mit siedendem Wasser behandelt				
16,3	14,2	13,8	12,0	1,8	20,8	0,68

Zweite Probe (β). $S = 29{,}1$. $\varepsilon = 100$.

18,4	16,3	15,7	13,8	1,9	66,4	2,28
18,6	10,0	15,9	9,1	6,8	8,4	0,29
		mit siedendem Wasser behandelt				
19,1	17,5	16,4	14,9	1,5	18,7	0,59

XI^{III}. Spec. Gew. 2,59.

Erste Probe (a). $S = 27{,}0$. $\varepsilon = 100$.

17,2	15,2	14,6	12,8	1,8	107,5	3,99
18,1	9,6	15,4	8,9	6,5	25,5	0,95
		mit siedendem Wasser behandelt $\varepsilon = 112$				
15,3	13,1	12,9	11,2	1,7	10,6	0,35

Zweite Probe (b). $S = 26{,}6$. $\varepsilon = 120$.

15,8	14,0	13,3	11,9	1,4	108,7	3,40
15,4	9,7	13,0	9,0	4,0	17,6	0,55
		mit siedendem Wasser behandelt				
16,3	14,3	13,8	12,1	1,7	14,1	0,44

Phys. Inst. Freiburg i. Br., 12. April 1887.

XVII. *Ueber den Krystallwassergehalt gelöster Cobaltsalze; von Jacob Kallir.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 13—14.)

I. Beschreibung der Erscheinung und der Untersuchungsmethode.

Eine wässerige Lösung von Cobaltchlorid ändert beim Erhitzen ihre Farbe infolge der Entwässerung der Salzmolecüle. Diese Farbenreaction gestaltet sich bedeutend intensiver, wenn man die Lösung mit Chlornatrium sättigt. Die ursprünglich röthliche Farbe der Flüssigkeit geht dann beim Erwärmen nach und nach in eine tief blaue über; die Anwesenheit des Chlornatriums beschleunigt also die Entwässerung. Ich habe diesen Vorgang näher untersucht und hierzu die Lichtabsorption der Lösung benutzt. Die intensive Farbenänderung lässt sich im Absorptionsspectrum quantitativ verfolgen. Besonders geeignet ist hierzu der Bezirk um die *D*-Linie. Die Lichtintensität nimmt an dieser Stelle stetig ab, ist aber selbst am Endpunkt der Reaction noch deutlich messbar. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Absorptionscoëfficienten lässt sich der Grad der Umsetzung in folgender Weise ermitteln. Die Flüssigkeit kann bei jeder Temperatur als Gemisch zweier anderer betrachtet werden, von denen die eine nur unzersetzte, d. h. wasserhaltige, die andere nur zersetzte wasserfreie Salzmolecüle enthält. Der ganze Process verlaufe in einem planparallelen Troge von der Dicke *d*. Man beobachtet dann zuerst den Absorptionscoëfficienten *A* für die noch nicht umgesetzte Lösung, und am Schlusse der Reaction die entsprechende Grösse *E* für die Lösung, in welcher alle Salzmolecüle entwässert sind. Irgend eine mittlere Temperatur, bei welcher $1/x$ der Cobaltchloridmenge entwässert sei, ergebe den Coëfficienten *M*. Die Wirkung der Lösung wird in diesem Falle dieselbe sein, welche zwei hintereinander in den Weg der Lichtstrahlen geschaltete Lösungen hervorbringen würden, von denen die eine nur unzersetzte, die andere nur zersetzte Salzmolecüle enthielten. Die Schichtendicken dieser Flüssigkeitsmengen

würden $d - (d, x)$, resp. d, x sein, ihre Concentrationen dieselben, wie diejenigen der Lösungen, welche die Grössen A und E geliefert hatten. Wir erhalten somit die Gleichung:

$$M = A^{\left(1-\frac{1}{x}\right)} . E^{\frac{1}{x}}.$$

Hieraus folgt: $$\frac{1}{x} = \frac{\log M - \log A}{\log E - \log A}.$$

Die Grössen A, E und M werden direct gemessen, also kann man mit Hülfe der eben gefundenen Gleichung den jeder Temperatur zugehörigen Werth von $1/x$ bestimmen.

Die Absorptionscoëfficienten wurden mit Hülfe des Glan'schen Photometers bestimmt.[1]) Die Einstellung des Fernrohres auf bestimmte Spectralstellen geschah mit Hülfe des Horizontalkreises, da die Scala des Instrumentes nicht genügend festgestellt werden konnte.

Die für die Messungen verwendete Petroleumlampe (Flachbrenner) wurde derart gestellt, dass die Flamme dem Apparate ihre schmale Seite zuwandte. Ein Eisenblechcylinder mit Kappe, der einen vertical verschiebbaren Ausschnitt zum Durchlassen des Lichtes nach dem Apparat besass, umgab die Lampe. Durch eine passend gestellte Convexlinse wurden die austretenden Lichtstrahlen parallel gemacht.

Der Petroleumbehälter der Lampe wurde durch darüberfliessendes Wasser auf constanter Temperatur gehalten.

Zur Aufnahme der Lösungen diente ein Trog, der aus einer ca. 8 mm dicken, quadratischen Glasplatte mit ○förmigem Ausschnitt bestand, an welche beiderseits Spiegelglasplatten von gleicher Grösse gelegt wurden. Zwischen die Glasplatten kam behufs Dichtung je ein Blättchen Guttaperchapapier mit entsprechendem Ausschnitt zum Durchlassen der Lichtstrahlen zu liegen. Der so vorgerichtete Trog wurde zwischen zwei entsprechend geformten, dicken Metallplatten mit Hülfe von 4 Schrauben festgepresst. Zwischen den Glas-

1) Glan, Wied. Ann. **1.** p. 351. 1877; siehe auch Ketteler u. Pulfrich, Wied. Ann. **12.** p. 481. 1881; **14.** p. 177. 1881; **15.** p. 337. 1882.

und Metallplatten befanden sich ca. 1,5 mm dicke Gummischeiben, welche ein Undichtwerden während des Erwärmens verhinderten. Dieser Trog bewährte sich vollkommen. Es konnte auch nicht bemerkt werden, dass durch den Druck farbige Ringe hervorgerufen worden wären. Während der Dauer einer Versuchsreihe war der Trog mit einem Kork verschlossen.

Das Erwärmen geschah im Luftbade. Dasselbe bestand aus einem doppelwandigen parallelepipedischen Kasten aus Eisenblech mit abnehmbarem Deckel. An zwei gegenüberliegenden Wänden waren kreisrunde Oeffnungen von etwa 3,5 cm Durchmesser angebracht, in welche Thoncylinder eingesetzt und mit Asbest möglichst gedichtet wurden. In diesem Kasten wurde der Trog auf einem Stativ angebracht. Während des Erwärmens waren die Thoncylinder mit Korken verschlossen. Ein durch den Deckel eingeführtes Thermometer diente zur Bestimmung der Temperatur. Um sicher zu sein, dass die untersuchte Flüssigkeit die Temperatur des Luftbades angenommen hatte, hielt ich dieselbe längere Zeit constant und stellte während dessen mehrere Messungen an. Das Verfahren wurde fortgesetzt, bis die letzten beiden Messungen keinen merklichen Unterschied zeigten. Die während der Beobachtungen in das Luftbad eindringende kalte Luft bewirkte keine merkbare Abkühlung der Flüssigkeit.

Behufs Bestimmung der Absorptionscoëfficienten wurde in den Trog ein Glaskörper eingelegt. Derselbe bewirkt, dass sich vor den beiden Spalthälften des Apparates zwei verschieden dicke Flüssigkeitsschichten befinden. Es sei mit D die Dicke der oberen, mit d die der unteren bezeichnet, und $D/d = n$ gesetzt. Ist L der Absorptionscoëfficient für die untere Schicht, so ist L^n derjenige für die obere. Dreht man dann das am Photometer befindliche Nicol'sche Prisma bis zum Ausgleich der Helligkeiten beider Spaltbilder um α^0, so folgt:

$$\frac{L^n}{L} = \mathrm{tg}^2\,\alpha \quad \text{oder:} \quad \log . L = \frac{2}{n-1} \log . \mathrm{tg} . \alpha .$$

Die Dimensionen des Troges wurden mittelst eines Sphärometers bestimmt. Die Dicke des eingelegten Guttapercha-

papiers betrug 0,05 mm. Für die weiterhin mitgetheilten Messungen sind 2 Tröge verwendet worden. Für den ersten war:

d (Dicke der wirkenden Schicht) = 2,801 und $\frac{2}{n-1} = 1.17$,

für den zweiten:

$$d = 1{,}527, \qquad \frac{2}{n-1} = 0{,}47.$$

Den weiter unten folgenden Tabellen sind die betreffenden Constanten beigefügt. Die mit dem zweiten Troge ($d = 1{,}527$) erhaltenen Werthe sind des bequemeren Vergleichs halber für die Schichtendicke $d = 2{,}801$ umgerechnet.

Für die Messungen wurde eine Normallösung verwendet, welche man durch Auflösen von festem Cobaltchlorid in destillirtem Wasser erhalten hatte. Diese Lösung reagirte etwas sauer und wurde deshalb mit kohlensaurem Cobalt digerirt. Ihr Gehalt ergab sich in einfacher Weise aus einer Analyse (Reduction im Wasserstoffstrome).

Es hinterliessen:

7,2717 g der Lösung
0,2461 g metallisches Cobalt.

Somit enthält 1 g der Normallösung:

0,0746 g $CoCl_2$.

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde nachgesehen, ob der Trog dicht war, und alsdann das Photometer derart eingestellt, dass beide Spalthälften gleich hell erleuchtet waren. Beim Einschalten des Troges achtete man darauf, dass die von seiner Vorderwand reflectirten Lichtstrahlen auf den Ausschnitt im Lampencylinder trafen, ein Zeichen dafür, dass die Lichtstrahlen senkrecht auf die Trogwände fielen.

Zur Bestimmung eines Winkels α wurden je zwei um 180° verschiedene Stellung des Nicols benutzt. Die weiterhin mitgetheilten Werthe sind Mittel aus je drei derartigen Doppelbeobachtungen. Die grösste Abweichung einer Einzelablesung vom Mittel betrug im ungünstigsten Falle etwa 20′.

II. Messungen und Resultate.

Einige qualitative Vorversuche hatten gezeigt. dass der Verlauf der Entwässerung wesentlich von der Sättigung in Bezug auf das Chlornatrium abhängt. Versetzt man also eine Kochsalzlösung nach und nach mit verschiedenen Mengen Cobaltchlorid, so verläuft der Process stets in nahezu gleicher Weise, der Endpunkt der Reaction tritt immer bei etwa gleicher Temperatur ein. Es wurde deshalb zunächst untersucht, wie sich eine Cobaltchloridlösung bei Zusatz verschiedener Mengen Chlornatrium verhält. Um eine Bestimmung der Grösse E des Absorptionscoëfficienten der völlig umgesetzten Lösung zu erhalten, benutzte man zuerst einen mit Chlornatrium nahezu völlig gesättigten Theil der Normallösung. In eine abgewogene Menge der letzteren wurden bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Kochsalz nach und nach eingetragen, dessen Gewicht sich schliesslich aus der Gewichtszunahme der Flüssigkeit ergab. Zu 5,22 g der Normallösung waren 1,12 g NaCl gebracht worden. Diese Lösung ergab die in Tab. I enthaltenen Resultate. In allen folgenden Tabellen sind unter t die Temperaturen, unter α die Drehungswinkel des Nicols und unter L die Absorptionscoëfficienten gegeben.

Tabelle I.

t	α	$L_{(d=2,801)}$	t	α	$L_{(d=2,801)}$
18,5	39° 55′	0,811	89	11° 41′	0,160
60	31 40	0,568	91	9 12	0,119
71,5	26 17	0,438	94	5 56	0,070
81	19 49	0,303	96	5 53	0,070
85	16 6	0,234			

Bei Temperaturen über 94° trat keine Aenderung mehr in der Lichtabsorption ein. Es darf also angenommen werden, dass der Entwässerungsvorgang da sein Ende erreicht hat. Eine genauere Bestimmung dieser Endtemperatur als bis auf etwa 1° wird nicht zu erreichen sein. Beim Abkühlen der Flüssigkeit wurden 2 Controlmessungen (Tabelle I_a) angestellt, welche zeigen, dass in der That beim

Erwärmen und Abkühlen der gleichen Temperatur dieselbe Lichtabsorption entspricht.

Tabelle I_a.

t	α	L
60°	31° 44′	0,569
19	39 53	0,810

Der Verlauf des Processes ist somit als constant anzusehen, und der bei 94° gemessene Absorptionscoëfficient repräsentirt die Grösse E.

Die Constante A konnte mit Hülfe der eben untersuchten Lösung nicht bestimmt werden, da diese letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur violetter aussieht, als die reine Cobaltlösung, also schon entwässerte Molecüle enthält. Zur Ermittelung der genannten Grösse wurde deshalb die reine Normallösung ohne Zusatz von Chlornatrium verwendet. An der auf diese Weise gefundenen Grösse A_1 ist noch eine Correction anzubringen, die davon herrührt, dass sich das Volumen der Lösung bei Zusatz von Kochsalz vergrössert, ohne dass mehr färbende Substanz hinzutritt. Diesem Umstande wurde in folgender Weise Rechnung getragen. Ist s_0 das specifische Gewicht der reinen Cobaltlösung, so haben g g das Volumen:

$$V_0 = \frac{g}{s_0}.$$

Fügt man zu diesen g g der Lösung r g Kochsalz und setzt das specifische Gewicht der neuen Lösung gleich s_1, so ist deren Volumen:

$$V_1 = \frac{g + r}{s_1}.$$

In beiden Fällen ist die Quantität des färbenden Mediums dieselbe. Somit gibt der Quotient $V_0 V_1$ ein Maass für die Ausdehnung. Die Grösse A für die mit Kochsalz versetzte Lösung ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$A = A_1^{\left(\frac{v_0}{v_1}\right)}.$$

Das Verhalten der reinen Cobaltlösung bei Steigerung der Temperatur ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle II.

t	α	$L_{(d = 2,901)}$
18,5	42° 2′	0,886
72,5	40 24	0,828
89	39 17	0,791
101,5	35 34	0,750

Aus den Werthen für L ergibt sich, dass die Aenderung der Absorption sehr langsam vor sich geht. Nehmen wir nun an, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch keine entwässerten Molecüle enthält, so werden wir die bei 18,5° beobachtete Grösse L als identisch mit A_1 betrachten dürfen.

Das specifische Gewicht der Normallösung ist 1,070, das der zuerst untersuchten Lösung ist 1,203. Aus diesen Zahlen in Verbindung mit den p. 1019 gegebenen folgt:

$$\frac{v_0}{v_1} = 0{,}93.$$

Unter Zugrundelegung dieses Werthes folgen für die zuerst untersuchte Lösung folgende nach der Formel von p. 1016 erhaltenen Werthe für $1/x$.

Tabelle III.

t	$1/x$	t	$1/x$
18,5	0,038	85	0,529
60	0,179	89	0,679
71,5	0,282	91	0,795
81	0,427	94	1,000

Da die reine Cobaltlösung keine Beobachtung der Grösse E zulässt, so ist diese Constante aus Tab. 1 entnommen und unter Anbringung der erwähnten Correction für die Berechnung der für die Normallösung geltenden Werthe von $1/x$ verwendet worden. Die Resultate sind in Tab. IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

t	$1/x$	t	$1/x$
18,5	0,000	89	0,042
72,5	0,021	101,5	0,061

Weiterhin wurde eine Lösung untersucht, die halb so viel Kochsalz enthielt, als die erste. (5,22 g Normallösung und 0,56 g NaCl.)

Bei dieser Lösung trat unterhalb des Siedepunktes keine völlige Umsetzung ein, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Für sie musste also auch die Constante E unter Anbringung der entsprechenden Correction aus dem früher erhaltenen Werthe berechnet werden. Das specifische Gewicht dieser Lösung war 1,148.

Tabelle V.

t	α	$L_{(d=2,801)}$	$1/x$
18,5	41° 37'	0,871	0,008
61,5	36 49	0,713	0,081
83	30 10	0,530	0,199
91	26 20	0,439	0,282
95	24 0	0,388	0,312
101,5	17 54	0,267	0,452

Weiterhin wurde noch eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Kochsalz vollständig gesättigte Portion der Normallösung untersucht. Da sich die hierzu verwendete Kochsalzmenge nicht in einfacher Weise ermitteln liess, ist eine directe Bestimmung der für die Correction nöthigen Grösse v_0/v_1 nicht ausgeführt worden. Die eben genannte Lösung ist indessen von der zuerst untersuchten nicht sehr verschieden, sodass der für jene gefundene Werth von v_0/v_1 auch hier in Rechnung gebracht wurde. Der hierbei begangene Fehler liegt innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Die für die letztbeschriebene Lösung erhaltenen Werthe sind in Tab. VI (p. 1023) zusammengestellt. Für diese Messungen war der zweite Trog (wirkende Schicht $d = 1,527$) verwendet worden. Die für diese Schichtendicke geltenden Werthe der Lichtabsorption sind unter L' gegeben, die für die Schichtendicke $d = 2,801$ (die des ersten Troges) berechneten Werthe unter L.

Ueber 84° fand, wie die Tabelle zeigt, keine Aenderung mehr in der Lichtabsorption statt. Der dieser Temperatur zugehörige Werth von L ist also gleich E zu setzen; er stimmt mit dem bei der ersten Lösung bei 94° gefundenen

gut überein. Dass bei dieser Lösung der Endpunkt der Reaction erst bei höherer Temperatur eintrat, als bei der zuletzt untersuchten, liegt daran, dass dieselbe weniger Chlornatrium enthält, als die letztere.

Tabelle VI.

t	α	$L_{(d=1,527)}$	$L_{(d=2,801)}$	$1/x$
21	37° 52′	0,888	0,801	0,043
50	27 53	0,741	0,571	0,177
61	22 2	0,654	0,452	0,269
67,5	17 48	0,586	0,369	0,350
72,5	15 56	0,555	0,292	0,441
78	9 10	0,425	0,201	0,588
81,5	6 14	0,349	0,140	0,722
84	2 48	0,242	0,071	1,000
86	2 50	0,244	0,071	(1,000)

Die bisher gewonnenen Resultate sind in der beigegebenen Curventafel graphisch dargestellt. Die Curven in Fig. 13 geben den Verlauf der Lichtabsorption, und zwar sind als Abscissen die Temperaturen in Graden, als Ordinaten die restirenden Lichtstärken in Procenten eingetragen. Alle Curven gelten für die Schichtendicke $d = 2{,}801$ der Flüssigkeit, d. h. die Ordinaten sind das Hundertfache der in den Columnen L enthaltenen Werthe. In Fig. 14 ist der Verlauf der Entwässerung dargestellt. Als Abscissen sind wieder die Temperaturen, als Ordinaten aber die Quantitäten des jeweils bereits entwässerten Cobaltchlorids in Procenten genommen. Letztere Zahlen sind das Hundertfache der unter $1/x$ gegebenen Werthe. Die den Curven beigefügten römischen Zahlen beziehen sich auf die zugehörigen Tabellen des Textes.

Die Curven lassen bemerken, dass der Entwässerungsvorgang continuirlich fortschreitet, dass sich zwischen dem ursprünglich vorhandenen Hydrat und dem Endproduct keine intermediären Hydrate bilden. Ob das Salz im Endzustand das Anhydrid oder das Hydrat mit 1 aq. ist, kann hier nicht entschieden werden. Die Curven der Fig. 14 zeigen, dass der Process bei steigender Temperatur zuerst langsam, dann immer schneller fortschreitet. Bei näherer Betrachtung dieser Curven bemerkt man ferner, dass sie nahezu congruent und

nur der Lage im Coordinatensystem nach verschieden sind; sie erscheinen in der Richtung der Abscissenaxe gegen einander verschoben. In der That gelangt man zu Curve III. wenn man Curve VI um etwa 9—10 Einheiten des Coordinatensystems nach rechts verschiebt, und zu Curve V, wenn man noch etwa 19—20 Einheiten weiter geht. Das Verhalten zeigt sich am deutlichsten in den Curvenstücken, in denen die Ordinaten grösser als 20 sind. Weiter unten sind die Curven nur interpolirt, da an diesen Stellen keine Beobachtungen vorliegen. Die Curve IV lässt sich nicht weit genug verfolgen, als dass sie zu derartigen Vergleichen könnte herangezogen werden.

Wir erhalten so das Resultat, dass der Entwässerungsvorgang der Form seines Verlaufes nach unabhängig ist von der Menge des zugesetzten Chlornatriums. Das Variiren des Kochsalzgehaltes bewirkt nur ein Verschieben des Processes innerhalb der Temperatur.

Wie sich die reine Cobaltlösung beim Erhitzen verhält, lässt sich auf dem hier verfolgten Wege nicht hinreichend genau prüfen. Die Veränderungen sind so geringfügig, dass von der betreffenden Curve nur ein ganz flaches Stück erhalten werden kann. Man wird aber zu dem Schlusse berechtigt sein. dass der Process hier ebenso verläuft, wie bei den mit Kochsalz versetzten Lösungen. Nimmt nämlich der Chlornatriumgehalt derselben ab, so verschiebt sich der Process nach höheren Temperaturen, d. h. die Wirkung des Kochsalzes kann durch Temperaturerhöhung vollständig ersetzt werden. Somit wird eine reine Cobaltchloridlösung eben nur den Anfang des Entwässerungsvorganges beobachten lassen, da die Verschiebung hier so gross ist, dass selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit erst ein ganz kleiner Theil des Salzes entwässert ist.

Eine einfache Beziehung zwischen einer Chlornatriummenge und dem Temperaturintervall, um welches sie den Process verschiebt, ist aus den vorliegenden Beobachtungen nicht ersichtlich. Wir haben zwei Lösungen untersucht, von denen die eine doppelt soviel Kochsalz enthält, als die andere. Ein Vergleich der diesen Lösungen zugehörigen Curven III

und V (Fig. 14) mit Curve IV (zur reinen Cobaltlösung gehörig) zeigt, dass der Sprung von Curve IV zu V bedeutend grösser ist, als der von V zu III. Die Abstände sind nicht dem Unterschied im Kochsalzgehalt entsprechend gleich. Die Differenz der Abstände ist so gross, dass sie auch nicht durch die Ungenauigkeit der Curve IV bewirkt sein kann.

Zur Controle der aus den vorstehenden Messungen gewonnenen Resultate diente eine Beobachtung mit Hülfe von Sonnenlicht an der Stelle der Wasserstofflinie $H\gamma$. Es wurde hierzu die zuerst untersuchte Lösung benutzt. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle VII enthalten. In der Columne III sind die aus der vorher erhaltenen Curve III entnommenen Werthe von $1/x$ angegeben.

Tabelle VII.

t	α	$L'_{(d=1{,}527)}$	$1/x$	III
23	33° 36′	0,825	0,049	0,044
75	36 0	0,861	0,326	0,33
84	37 38	0,885	0,510	0,50
91	39 48	0,918	0,749	0,755
94	42 6	0,954	1,000	1,000
96	42 6	0,954	1,000	1,000

Auch hier zeigte sich die Stärke der Absorption von 94° an constant. Die Grösse A war aus einer Messung an der reinen Normallösung und nach Abringung der erwähnten Correction gleich 0,819 gefunden worden. Die Uebereinstimmung der hier für $1/x$ gefundenen Werthe mit den früher erhaltenen ist hinreichend, um die Richtigkeit der Beobachtungen zu bestätigen.

Um weiterhin zu sehen, welchen Einfluss das Variiren des Cobaltgehaltes auf den Vorgang ausübt, untersuchte ich die auf $^1/_3$ verdünnte und dann mit Chlornatrium gesättigte Normallösung. Die Resultate sind in Tab. VIII enthalten. In Columne VI sind zum Vergleich die Werthe für $1/x$ angegeben, welche der mit Kochsalz gesättigten Normallösung zugehören und aus Curve VI entnommen sind.

Tabelle VIII.

t	α	$L'_{(d=1,527)}$	$1/x$	VI
21,5	42° 48′	0,965	0,035	0,04
71,5	32 40	0,812	0,417	0,425
83	22 48	0,666	0,855	0,865
85	16 19	0,623	1,000	1,000
86,5	16 18	0,623	1,000	1,000

Ueber 85° war keine Aenderung der Absorption bemerkbar. Die erhaltenen Werthe für $1/x$ stimmen mit denen für die mit Kochsalz gesättigte Normallösung fast völlig überein, die Unterschiede liegen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Die Unterschiede, welche das Variiren des Cobaltgehaltes bewirkt, sind also jedenfalls so klein, dass sie auf dem hier verfolgten Wege nicht ermittelt werden können. Aus Tab. VIII ergibt sich vielmehr, dass der Verlauf des Processes bei zwei mit Chlornatrium gesättigten Cobaltlösungen auch dem Temperaturintervall nach, innerhalb dessen er sich abspielt, wesentlich der gleiche ist.

Die auf $^1/_3$ verdünnte Lösung mit anderen Mengen Kochsalz zu versetzen und mit den Resultaten, welche die Normallösung gab, zu vergleichen, ist nicht ohne weiteres möglich. Wir werden Lösungen dann als relativ gleich mit Kochsalz gesättigt betrachten, wenn sie gleiche Theile der Chlornatriummenge enthalten, die sie überhaupt zu lösen vermögen. Solche Lösungen aber werden wir im allgemeinen nicht herstellen können, da die Menge Chlornatrium, welche eine Cobaltchloridlösung aufzunehmen vermag, nicht bekannt ist. Nur einen Zustand gleicher relativer Sättigung kann man ohne weiteres herstellen, d. i. den der vollständigen Sättigung mit Kochsalz. Zwei solche Lösungen zeigten aber völlig identischen Verlauf der Entwässerung; wir werden also wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass der Verlauf der Erscheinung auch dem Temperaturintervall nach für zwei Cobaltlösungen stets dann identisch sein wird, wenn beide mit Chlornatrium relativ gleich gesättigt sind.

Demgemäss lassen sich die Resultate der vorliegenden Untersuchung folgendermassen zusammenfassen.

1) Die Art und Weise des Verlaufes der Entwässerung, welche vor sich geht, wenn man eine mit Chlornatrium versetzte Cobaltchloridlösung erhitzt, ist für alle derartigen Lösungen und für jeden beliebigen Kochsalzgehalt wesentlich dieselbe.

2) Das Variiren des Chlornatriumgehaltes bewirkt ein Verschieben des Temperaturintervalles, innerhalb dessen die Entwässerung vor sich geht. — Der Process verläuft bei um so niedrigeren Temperaturen, je mehr Chlornatrium in der Lösung enthalten ist.

Anhang.

Die hier untersuchte Erscheinung wird nicht nur durch Chlornatrium, sondern auch durch Jod- und Bromnatrium hervorgerufen. Die Wirkung des Chlornatriums ist die intensivste, die des Jodnatriums die schwächste. Auch die analogen Kaliumverbindungen wirken in derselben Weise. Eine eingehende Untersuchung wird aber hier durch den Umstand erschwert, dass die Löslichkeit dieser Salze bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden ist, eine Eigenthümlichkeit, welche das Chlornatrium nicht zeigt. Eine mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung vermag bei höheren Temperaturen noch viel mehr von diesem Salze aufzunehmen. Wir wissen aber, dass der Sättigungsgrad in Bezug auf das entwässernde Salz massgebend ist für den Verlauf der Erscheinung. Ein mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Theil der Normallösung gab die in Tab. IX enthaltenen Resultate:

Tabelle IX.

t	α	L'	L
20	40° 24′	0,927	0,868
63	30 51	0,785	0,636
90	15 7	0,541	0,317

Man sieht, dass diese Lösung die Beobachtung eines Endzustandes nicht zulässt und auch einen anderen Gang des Processes zeigt, als bei Gegenwart von Chlornatrium.

Es war versucht worden, die Lösung durch Hinzufügen von überschüssigem Chlorkalium während des Erwärmens gesättigt zu erhalten. Dieser Versuch misslang, da die Lösung beim Erhitzen nicht homogen blieb, sondern Schlieren bildete.

Die Fähigkeit der genannten Salze, die Entwässerung anderer zu beschleunigen, lässt sich z. B. auch am Kupferchlorid beobachten, doch ist die hier eintretende Farbenänderung für optische Beobachtungen nicht günstig.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geh. Rath Prof. Dr. G. Wiedemann, sowie auch Hrn. Prof. E. Wiedemann meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung und Förderung, die sie mir bei Ausführung der vorliegenden Untersuchung haben zu Theil werden lassen.

XVIII. *Erwiderung auf Hrn. W. Voigt's Bemerkungen zur elliptischen Polarisation des von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes; von W. Wernicke.*

Im 31. Bande dieser Annalen erhebt Hr. W. Voigt Einwürfe gegen einen aus meinen Untersuchungen gezogenen Schluss und leitet daraus mehrere, die Ursache der elliptischen Polarisation betreffende Folgerungen ab. Die von mir im 30. Bande mitgetheilten Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass das Vorhandensein der durch Poliren entstandenen Oberflächenschicht dadurch angezeigt wird, dass der Haupteinfallswinkel vom Arc. tang. des Brechungsindex des untersuchten Körpers wesentlich verschieden ist, und dass nach geeigneter Behandlung der Oberfläche die Schicht so weit entfernt werden kann, dass der Brechungsindex mit der Tangente des Haupteinfallswinkels übereinstimmt. Ob-

wohl die Aenderung des Winkels erheblich war, so zeigte sich doch keine erhebliche Verminderung der Ellipticität. Hieraus schloss ich, dass die Ursache der letzteren nicht die durch das Poliren hervorgebrachte Oberflächenschicht sein kann.

Gegen diesen Schluss wendet sich Hr. Voigt, indem er zunächst die Unzulässigkeit der Hypothese erklärt, „dass der Brewster'sche Polarisationswinkel nur eintreten kann, wenn keine Oberflächenschicht vorhanden ist." Den Begriff der Oberflächenschicht aber fasst hier Hr. Voigt im allgemeinsten Sinne des Wortes, während dem Sinne und dem Wortlaute meines Satzes nach die durch Poliren entstandene Schicht zweifellos gemeint ist. Die genannte Hypothese habe ich weder ausgesprochen, noch stillschweigend benutzt, bin mir vielmehr immer der Möglichkeit bewusst gewesen, dass ein allmählicher Uebergang des einen Mittels in das andere bei einem passend gewählten Uebergangsgesetze eine hinreichende Uebereinstimmung vom Haupteinfalls- und Polarisationswinkel auch bei gleichzeitig vorhandener Ellipticität bewirken kann. Die Priorität der Benutzung jener Hypothese gebührt also nicht mir, sondern Hrn. Voigt.

Zur Begründung seiner Einwände berechnet Hr. Voigt Intensität und Phasendifferenz des von einer sehr dünnen Schicht — der muthmasslichen Oberflächenschicht — reflectirten Lichtes nach Neumann in bekannter Weise. Die Rechnung zeigt, dass die Ellipticität nicht gleichzeitig mit dem Zusammenfallen von Haupteinfalls- und Polarisationswinkel zu verschwinden braucht, sondern eine Grösse erster Ordnung ist, wenn der Haupteinfallswinkel bis auf zweite Ordnung genau durch Brewster's Definition gegeben ist.

Gegen dieses Resultat, sowie gegen die betreffenden Formeln habe ich nichts einzuwenden, auch nicht gegen die der Rechnung zu Grunde gelegte, der Wirklichkeit durchaus entsprechende Hypothese, nach welcher die Oberflächenschicht als homogen betrachtet wird; desto mehr aber gegen den Schluss, den Hr. Voigt aus dem Resultate seiner Rechnung zieht. Derselbe lautet nämlich: „Diese Entwickelung (die eben angedeutete Rechnung) zeigt also die Möglich-

keit, dass eine merkliche Oberflächenschicht und daher eine merkliche elliptische Polarisation noch vorhanden ist, obwohl die Beobachtung die Uebereinstimmung von Haupteinfalls- und Polarisationswinkel ergibt, und hiermit ist meines Erachtens die Beweiskraft der Wernicke'schen Versuche hinfällig geworden."

Meines Erachtens enthält diese Entwickelung nicht die Möglichkeit, sondern den Beweis, dass Hrn. Voigt's Schluss unrichtig ist. Dies folgt streng aus den Zahlen für die Phasendifferenzen, welche ich in den Tabellen der letzten Arbeit mitgetheilt habe, in Verbindung mit Hrn. Voigt's Formeln. Die letzteren zeigen nämlich, dass die Ellipticität — bei Abnahme der Dicke der Oberflächenschicht —, während der Haupteinfallswinkel dem Polarisationswinkel sich nähert, kleiner und in der Nähe des letzteren sehr klein wird. Den beobachteten Zahlen — für deren Genauigkeit ich einstehe — zufolge findet das Gegentheil statt: die Ellipticität ist nach Beseitigung der Schicht, wo der Haupteinfallswinkel dem Ang. tang. des Brechungsindex gleich gefunden wird, nicht nur nicht sehr klein, sondern recht bedeutend, sogar grösser als vorher. Nicht darauf kommt es an, ob die Ellipticität eine Grösse erster Ordnung ist, wenn der Unterschied zwischen Haupteinfalls- und Polarisationswinkel von zweiter ist; sondern auf die Beantwortung der Frage: Wie gross ist die Ellipticität, wenn der Unterschied beider Winkel eine oder zwei Minuten beträgt? Nach Hrn. Voigt's Formeln ist sie so gering, dass sie für die Beobachtung verschwindet, nach Tab. V meiner Versuche beträchtlich gross.

Will man also aus jener Entwickelung einen Schluss ziehen, so kann es nur der sein, dass das Vorhandensein der durch Poliren erzeugten Oberflächenschicht die elliptische Polarisation nicht zu erklären vermag. — Weit entfernt also, diesen Satz abzuschwächen, zeigen Hrn. Voigt's Formeln dasselbe, was ich auch ohne Ausführung von Rechnungen behauptet habe.

Nachdem Hr. Voigt den Schluss von der hinfälligen Beweiskraft gezogen, bemängelt er die Voraussetzung seiner Rechnung, dass die Oberflächenschicht constante

Dichte habe. Diese, von ihm selbst gemachte Annahme ist aber sehr zutreffend, um nicht zu sagen streng richtig. Alle Beobachtungen sprechen nämlich für, keine gegen die Homogenität der Schicht. Diese verhält sich sehr ähnlich einer dünnen, auf Glas niedergeschlagenen Metallschicht, welche durch Behandlung mit Gelatine oder einem ähnlichen Mittel entweder ganz heruntergeht oder vollständig haften bleibt. Beim Polirmittel zeigt dies die Messung, welche im ersteren Falle als Haupteinfallswinkel den Ang. tang. des Brechungsindex, im letzteren den grösseren, vor der Reinigung der Fläche beobachteten Werth liefert. Auch die Kraft, welche das Festhaften des Silbers oder Polirmittels bewirkt, ist meiner Ansicht nach in beiden Fällen dieselbe; sie ist weiter nichts als die auf Pulver vom höchsten Grade der Zertheilung ausgeübte, in nächster Nähe wirksame Attraction des Glases, welche auch die Ursache der Capillaritätserscheinungen ist.

Von der Ansicht, dass der hypothetische Rest des Polirmittels die Ursache der elliptischen Polarisation ist, scheint Hr. Voigt selbst nicht sehr überzeugt zu sein, indem er noch eine andere herbeizieht. Er denkt sich hierzu eine natürliche Oberflächenschicht, welche er dadurch definirt, „dass die ponderabeln Molecüle an der Oberfläche in anderer Anordnung sich im Gleichgewicht befinden als im Innern. Es sei klar, dass die Oberflächenmolecüle nur von einer Seite her, die inneren von allen Seiten angezogen werden.“ In der Sprache der Physik heisst dies: die festen Körper haben ebenso wie die flüssigen eine Oberflächenspannung. „Nimmt man an, dass diese bei den letzteren die Ellipticität bedingt, so muss sie es auch bei den ersteren.“

Gegen diese Hypothese spricht unter anderen der Umstand, dass die Oberflächenspannung von polirten Körpern, wie Quarz, Flussspath, Diamant etc. im Vergleich zu der der Flüssigkeiten sehr klein, ja so klein ist, dass ihr Vorhandensein überhaupt noch nachgewiesen werden müsste, bevor man ihr einen endlichen Werth beimessen möchte; die elliptische Polarisation dagegen für beide Gruppen von Körpern nicht wesentlich verschieden ist.

Endlich ist zu bemerken, dass Hr. Voigt in seinem Aufsatze eine Behauptung zu widerlegen sucht, welche ich nicht aufgestellt habe. Ich habe nirgends behauptet, dass das Zusammenfallen des Haupteinfallswinkels mit dem Ang. tang. des Brechungsindex ein Beweis ist, dass jede beliebig denkbare Oberflächenschicht beseitigt ist. Nur für die fremdartige, durch die Operation des Polirens hervorgebrachte ist der Satz erwiesen. Hierauf kam es zunächst vor allem an; denn dass Hrn. Voigt's natürliche Oberflächenschicht, d. h. die Oberflächenspannung der polirten Körper, einen Einfluss auf irgend eine optische Erscheinung ausübt, ist nirgends nachgewiesen; ich glaube nicht, dass man diesem Einflusse für die Beobachtung einen anderen als den Werth Null beilegen darf.

Aus den vorstehenden Mittheilungen erhellt, dass ich mit den am Schlusse seines Aufsatzes aufgestellten Folgerungen Hrn. Voigt's nicht völlig einverstanden sein kann. Ich erlaube mir daher, jenen die nachstehenden Folgerungen an die Seite zu setzen:

I. Hr. Voigt nimmt zur Erklärung der elliptischen Polarisation der durchsichtigen Körper zwei verschiedene Oberflächenschichten an, eine künstliche, vom Polirmittel herrührende, und eine natürliche, durch die Oberflächenspannung bedingte.

II. Durch meine Versuche ist festgestellt, dass die elliptische Polarisation der Körper nicht durch die künstliche Oberflächenschicht erklärt werden kann.

III. Der Versuch Hrn. Voigt's, die nach Beseitigung des Polirmittels zurückbleibende Ellipticität durch einen zurückgebliebenen Rest des letzteren zu erklären, ist unhaltbar.

IV. Die Herleitung der Erscheinung aus der Oberflächenspannung ist im höchsten Maasse unwahrscheinlich.

Berlin, im Mai 1887.

XIX. *Objective Darstellung der wahren Gestalt einer schwingenden Saite; von J. Puluj.*

(Aus dem 95. Bde der Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. II. Abth. vom 10. Febr. 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 15—16.)

Schwingt eine Saite in mehreren, durch Knotenpunkte getrennten Abtheilungen, so finden sich bekanntlich die schwingenden Theilchen dies- und jenseits eines Knotenpunktes in entgegengesetzten Phasen ihrer Bewegung, sodass, wenn die Saitentheilchen in der einen Abtheilung aus der Gleichgewichtslage nach aufwärts sich bewegen, in der benachbarten Abtheilung die Bewegung nach abwärts erfolgt. Nach einer Viertelschwingung erreichen die Theilchen ihre grössten Elongationen von der Gleichgewichtslage und die Saite bildet eine gegen die Gleichgewichtslage symmetrische Wellenlinie, bestehend abwechselnd aus Wellenbergen und Wellenthälern. Diese gekrümmte Gestalt der schwingenden Saite lässt sich mittelst einer von mir construirten phosphorescirenden Lampe[1]) objectiv darstellen. Die letztere ist eine Vacuumröhre, in welcher ein mit phosphorescirender Substanz angestrichener Glimmerschirm mittelst Inductionsstromes des Ruhmkorff'schen Apparates zum Leuchten gebracht wird. Die Lampe gibt ein scheinbar beständiges, in der Wirklichkeit ein intermittirendes Licht von mondscheinähnlicher Farbe, welches intensiv genug ist, um einen Schirm aus Seidenpapier mit durchgehendem Lichte für Projectionszwecke genügend zu erhellen. Die Intermittenz des Lichtes der Lampe erfolgt in demselben Rhythmus, wie die Schwingungen des Neef'schen Hammers des Inductionsapparates, und lässt sich durch Drehen der Contactschraube innerhalb gewisser Grenzen reguliren.

Zur Erzeugung der schwingenden Bewegung bediene ich

1) Die Lampe ist in den Wien. Ber. 85. p. 875. 1882 näher beschrieben, und wird von Hrn. F. O. R. Goetze in Leipzig, Härtelstrasse 6, ausgeführt.

mich eines 3,5 m langen weissen Seidenfadens und einer electrischen Stimmgabel, welche 114 Schwingungen in der Secunde macht. Das eine Ende des Fadens wird, wie beim Melde'schen Versuche, an eine Zinke der Stimmgabel befestigt, während das zweite Ende über eine fixe Rolle geschlungen und mit Gewichten entsprechend gespannt wird.

Schwingt die Stimmgabel, so entstehen bekanntlich durch Interferenz der von derselben ausgehenden und an der Rolle reflectirten Wellenzüge, welche gleiche Schwingungs-, aber entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung haben, stehende Wellen, bestehend aus mehreren Schwingungsbäuchen, deren Anzahl desto grösser ist, je rascher die Stimmgabel im Vergleich zur Saite schwingt, und somit unter sonst gleichen Umständen mit der Spannung der Saite variirt. Macht die Stimmgabel n-mal soviel Schwingungen als die Saite bei ihrer Spannung und Länge in der Secunde machen würde, so theilt sich die letztere in n Abtheilungen, von denen je zwei benachbarte sich in entgegengesetzter Richtung bewegen, jede aber ebenso rasch schwingt wie die Stimmgabel. Die Saite, welche als Ganzes den Schwingungen der Stimmgabel nicht folgen kann, theilt sich in mehrere Unterabtheilungen von solcher Länge, dass jede bei der herrschenden Spannung in der Saite ebenso schnell schwingt, wie die Stimmgabel. Die letztere Thatsache demonstrire ich in den Vorlesungen durch Nähern eines Cartonpapierstreifens oder eines kleinen Papierstreifens an einen Schwingungsbauch. Die rhythmischen Stösse der schwingenden Saite erzeugen einen auf grosse Entfernungen vernehmbaren Ton von derselben Höhe wie jener der Stimmgabel.

Würde nun die beschriebene Lampe jedesmal aufleuchten, so oft die Saitentheilchen in die in Fig. 15 dargestellte Lage ihrer grössten Elongationen von der Gleichgewichtslage ankommen, so müsste der Beobachter die wellenförmige Gestalt der Saite jedesmal an derselben Stelle erblicken. Wenn ausserdem die Lichtblitze so rasch aufeinander folgen würden, dass das Zeitintervall zwischen zwei Blitzen der Dauer des Lichteindruckes gleich wäre, so würde der Beobachter die wellenförmige Gestalt der Saite in scheinbar constanter Beleuchtung und stets an derselben Stelle sehen.

Es ergibt sich daher als Bedingung für das Gelingen des Experimentes, wie leicht einzusehen ist, dass die Schwingungen der Stimmgabel und die des Neef'schen Hammers isochron sein müssen.

Die wellenförmige Gestalt der Saite muss aber auch dann zum Vorschein kommen, wenn die Blitze erst nach jeder zweiten, dritten oder *n*. Schwingung der Saitentheilchen, beziehungsweise der Stimmgabel erfolgen.

So würde beispielsweise bei Anwendung der Stimmgabel mit 114 Schwingungen die Wellenlinie auch dann zu sehen sein, wenn der Neef'sche Hammer 19 oder 38 Schwingungen per Secunde machen würde. Im ersten Falle würden die Lichtblitze nach jeder sechsten, im zweiten Falle nach jeder dritten Schwingung der Stimmgabel erfolgen.

Differirt die Schwingungszahl des Neef'schen Hammers ein wenig von jener der Stimmgabel, was jederzeit durch Reguliren der Schraube bewerkstelligt werden kann, so beobachtet man ein langsames Hin- und Herschwingen der wellenförmigen Gestalt der Saite um die Gleichgewichtslage, wobei jede Schwingung der Saite von einer Schwebung des Tones begleitet ist. Die Theilchen zu beiden Seiten der Knotenpunkte bewegen sich dabei stets nach entgegengesetzter Richtung.

Die Anordnung des Versuches ist schematisch in Fig. 16 angedeutet. *AB* ist die schwingende Saite mit der electrischen Stimmgabel, *L* die phosphorescirende Lampe, welche vom Ruhmkorff'schen Apparate *R* in Thätigkeit gesetzt wird und *SS* ein Schirm aus Seidenpapier.

XX. *Erwiderung auf die „Bemerkungen" etc. des Hrn. Franz Koláček; von Robert von Helmholtz.*

In Band 31. p. 527 veröffentlicht Hr. F. Koláček einige Einwände gegen meinen Aufsatz[1]) über die Berechnung von Gefrierpunktsänderungen aus der Dampfspannung des Eises.

1) Zunächst muss ich mein aufrichtiges Bedauern erklären, durch einen unglücklichen Zufall die Arbeit[2]) des Hrn. F. Koláček über die Dampfspannung des Eises, welche gerade während der Niederschrift der meinigen[3]) erschien (ich war damals im Ausland), übersehen zu haben. Hätte ich sie gekannt, so würde ich natürlich die in Abschnitt III meiner Arbeit enthaltene Berechnung der Spannungscurve des Eisdampfes unterlassen haben, da Hrn. Koláček's Methode nicht nur früher sondern auch besser ist.

Da nichtsdestoweniger die von den beiderseitigen Formeln gelieferten Werthe von $\log p_e/p_w$ (p_e und p_w Spannungen des Eis- und des Wasserdampfes) fast identisch sind, so sind deshalb die von mir gemachten Anwendungen nicht hinfällig.

2) Was nun Hrn. Koláček's Priorität in dem Gefrierpunktsgesetz der Salzlösungen[4]) betrifft, so glaubte ich sie deutlich genug betont zu haben, wenn ich[5]) sagte: „Dieses Gesetz ist, wie ich nachträglich sehe, schon von Koláček vermuthet und in Wied. Ann. 15. p. 38 ausgesprochen." Hierin sollte der von Hrn. Koláček herausgelesene Sinn, dass er es „nur vermuthungsweise ausgesprochen" habe, nicht liegen, und liegt auch, genau betrachtet, nicht darin. Warum ich es trotz Hrn. Koláček's Priorität für nicht überflüssig hielt und noch jetzt halte, dass noch einmal eine

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30.** p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. **29.** p. 349. October 1886.

3) Der erste Theil meiner Arbeit erschien übrigens auszugsweise ebenfalls im October 1886 in Naturw. Rundsch. **1.** p. 391.

4) Koláček, Wied. Ann. **15.** p. 38. 1882.

5) R. v. Helmholtz, l. c. p. 421.

Prüfung des Gesetzes vorzunehmen war, ist a. a. O. auseinandergesetzt, ohne dass ich damit im geringsten das Verdienst der früheren Arbeit herabsetzen wollte.

3) Drittens wendet sich Hr. Koláček sachlich gegen die Methode, durch welche ich jene Prüfung ausführte. Da die relativen Spannkraftserniedrigungen für Temperaturen unter 0° nicht bekannt sind, so habe ich sie aus den Werthen für 50° und 100° geradlinig extrapolirt, aber ausdrücklich hinzugefügt, dass dies nur „mangels besserer Kenntniss" geschähe, weil nämlich „die Verdünnungswärmen (aus denen man die fehlenden Daten ableiten kann) nur selten in einer für die Rechnung genügenden Weise bestimmt sind". Am Schluss sage ich ferner, dass man vorläufig sogar besser verfahre, nicht zu extrapoliren, sondern einfach wie bisher Mittelzahlen zu benutzen. Ich glaube, dass diese von mir selbst geübte Kritik hinreichte. Die Methode war ein Versuch, der vollständig seine theoretische Berechtigung hatte. Dass er Abweichungen von der Erfahrung gegeben hat, lässt ihn meiner Ansicht nach an Interesse eher gewinnen als verlieren.

Hr. Koláček setzt nun an die Stelle dieses Versuches einen anderen, der allerdings complicirter ist. Derselbe liefert praktisch besser mit den Experimenten übereinstimmende Zahlen. Es sei mir aber gestattet, in Kürze anzugeben, durch welche Schlüsse dieses Resultat erreicht wird.

Hr. Koláček leitet zunächst die allgemeine Gleichung für die Dampfspannung der Salzlösungen ab, nämlich (siehe seine Bezeichnungen):

$$(1) \qquad \Big|_{T} \log \frac{p_w}{p} = \Big|_{T_1} \log \frac{p_w}{p} + \frac{s}{RA} \int_{T}^{T_1} V \frac{dT}{T^2},$$

welche, beiläufig bemerkt, ganz direct durch einfache Integration des schon 1858 von G. Kirchhoff entwickelten Ausdrucks für die Verdünnungswärme W folgt:

$$W = ART^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_w},$$

wenn man mit Hrn. Koláček $V = W/s$ definirt.

Aus (1) ergibt sich durch Einsetzen der Koláček'schen Eiscurvenformel diejenige Gleichung, welche die Gefrierpunktserniedrigung als Function der Spannkraftserniedrigung bei beliebiger Temperatur und der Verdünnungswärme darstellt:

$$(2) \qquad 0{,}0965\, t\,(1 + t\,.\,0{,}000\,531) = \log \frac{p_w}{p}\Big|_{T_1} + \frac{s}{RA}\int_{T}^{T_1} \frac{dT}{T}\, V.$$

Da aber, wie gesagt, die Verdünnungswärmen nicht in genügender Weise vorliegen, so muss auch Hr. Koláček eine Näherungsmethode anwenden.

Er stellt sich also folgendes Problem:

Es ist diejenige Temperatur T_1 zu suchen, bei welcher die Vernachlässigung des letzten Terms der Gleichung (2) (der V enthält) den kleinsten procentischen Fehler bedingt.

Bezeichnen wir der Kürze wegen $\log p_w/p$ mit μ, so lautet diese Aufgabe mit anderen Worten:

Auf der Curve, welche den Verlauf von μ mit der Temperatur darstellt, ist in höheren Temperaturen diejenige Stelle zu suchen, deren Ordinate der unbekannten Ordinate des Gefrierpunktes μ_0 am nächsten kommt.

Hierauf lautet die Antwort:

Wenn μ in höheren Temperaturen stets grösser bleibt als μ_0, so wähle man das kleinste Minimum der μ-Curve! Wenn aber μ in höheren Temperaturen stets kleiner bleibt als μ_0, so wähle man das grösste Maximum der Curve!

Diese Regeln sind wohl selbstverständlich zu nennen. Hr. Koláček bestätigt sie auch durch Rechnung. Nur setzt er im zweiten Fall, wie es scheint aus Versehen, „kleinstes" für „grösstes" Maximum[1]), welcher Irrthum auch in seine

1) Der „procentische Fehler" ist nämlich nach Hrn. Koláček's Bezeichnungen $= y/(t - y) = (t - x)/x$. Das Quadrat dieses Ausdrucks muss ein kleinstes Minimum werden, was (unter der Voraussetzung $> x > 0$) dann eintritt, wenn x ein grösstes, nicht aber ein kleinstes Maximum ist.

Zahlen eingeht und manche derselben weniger richtig herauskommen lässt, als sie hätten sein können.

Einer zuverlässigen Anwendung dieser Regeln steht nun erstens der Umstand entgegen, dass man wegen Unkenntniss der Grösse μ_0 empirisch nie sicher entscheiden kann, welche der beiden Voraussetzungen und ob überhaupt eine erfüllt ist. Schneidet aber die μ-Curve die Ordinate μ_0, so hätte man theoretisch offenbar, um das Fehlerquadrat zu einem kleinsten, nämlich $= 0$, zu machen, die Temperatur T_1 des Schnittpunktes, nicht aber die eines Maximums oder Minimums von μ zu wählen. Praktisch ist das nicht ausführbar, und enthält schon aus diesem Grunde der Auswählungsmodus Hrn. Koláček's eine grosse Unsicherheit.

Zweitens aber erscheint es mir so gut wie gewiss, dass der allergrösste Theil der in den Tammann'schen Tabellen sich findenden Maxima und Minima Beobachtungsfehler sind. Dafür spricht nicht nur das häufige Hin- und Herspringen der μ-Zahlen innerhalb enger Temperaturgrenzen; es spricht dafür ganz besonders die Theorie der Verdünnungswärmen im Verein mit sämmtlichen einschlägigen Beobachtungen J. Thomsen's. Dieselben ergeben nämlich, wie theilweise schon am Schluss meines Aufsatzes auseinandergesetzt, das folgende:

Abnehmende μ nehmen mit steigender Temperatur immer schneller ab, erreichen also vorläufig kein Maximum.

Zunehmende μ nehmen immer langsamer zu, erreichen also zunächst ein Maximum, aber kein Minimum.

Es scheint sehr unwahrscheinlich, dass zwischen 0^0 und 100^0 schon sehr wesentliche Abweichungen von den so charakterisirten Curven vorkommen. Dann aber wäre die Anwendung der Koláček'schen Methode schon deshalb anfechtbar, weil diejenigen Maxima und Minima, auf welchen sie basirt ist, gar nicht existiren.

Dieses sind zugleich die Gründe, warum ich trotz dieser Maxima und Minima meine Extrapolation anwenden zu dürfen geglaubt habe. Andere Einwände dagegen habe ich bereits selbst a. a. O. erhoben.

Sichere Aussicht, das μ für den Gefrierpunkt der Lö-

sungen richtig zu berechnen, gewähren eben nur Methoden, die die Verdünnungswärmen und ihre Aenderungen nicht vernachlässigen, wie eine solche von Hrn. Koláček am Schlusse gegeben wird. Auf diese bezieht sich das vorige natürlich nicht.

Berlin, 15. Juni 1887.

XXI. *Die Verdampfungsgeschwindigkeit als Maass für den Dampfdruck;* *von W. Müller-Erzbach.*

In einer Abhandlung von Hrn. C. R. Schulze[1]) über den Gehalt einiger Salze an Krystallwasser, welche fast ausschliesslich meine Bestimmung des Dampfdrucks und die daraus abgeleiteten Folgerungen behandelt, wird von der bei der Dissociation der Salze von mir angewandten Methode der Druckmessung behauptet, dass sie von den jeweiligen Umständen abhängige unsichere Resultate liefere, die zur Bestimmung der Dampfspannung ungeeignet seien, und dass sie in keiner Weise an die Stelle der barometrische Methode gesetzt werden könne.

Die Behauptung wird auf mehrere Reihen von Versuchen gestützt, die nach meiner Methode blos mit schwefelsaurem Zink ausgeführt sind. Unter der grösseren Zahl der von mir untersuchten Salze hatte ich gerade für Zinksulfat, wie für Mangansulfat besonders hervorgehoben, dass beide dadurch abweichen, dass die Abnahme des Dampfdrucks nicht wie gewöhnlich an der Grenze zweier Wassermolecüle erfolgt, sondern innerhalb des zweiten Wassermolecüls, und zwar je nach der Art des Salzes bald früher bald später, ausnahmslos jedoch innerhalb desselben Molecüls. Zur Prüfung meiner Methode wäre es jedenfalls zweckmässiger gewesen, eins der

1) C. R. Schulze, Wied. Ann. 31. p. 204. 1887.

vielen von mir bezeichneten Beispiele zu wählen, bei welchen die von mir behauptete Erscheinung am deutlichsten hervortritt, statt dessen ist jedoch ein nach meinen eigenen Angaben möglichst ungünstiger Fall herausgegriffen. Dadurch ist zwar die Verständigung erschwert, aber nicht ausgeschlossen, denn auch das am wenigsten geeignete Beispiel entscheidet im Sinne meiner Auffassung. Zunächst beweisen die eigenen Versuche von Hrn. Schulze die Zuverlässigkeit meiner Bestimmungsart. Ich hatte bei den ersten Mittheilungen über die bezüglichen Dissociationsversuche gleich darauf hingewiesen[1]), dass eine mechanische Verletzung der Krystalle unter Umständen die Dissociation verändern kann, und deshalb habe ich nachher gewöhnlich nur pulverisirte Krystalle verwandt, die ich dann wohl nach der Grösse der unversehrten Stücke als grosse oder kleine Krystalle bezeichnet habe. Für phosphorsaures Natron[2]) hob ich noch besonders hervor, dass bei diesem Salze abweichend von anderen auch die Zerlegung grösserer Stücke sehr bald den gewöhnlichen Dampfdruck des Pulvers erkennen lässt. Pulverisirtes Zinksulfat, welches von mir ausschliesslich angewandt ist, ergab nun bei verschiedenem Gewichte des Salzes und verschiedener Grösse der Glasröhren nach Hrn. Schulze die folgenden Werthe:

Gewicht des Salzes	Durchmesser der Röhren	Relativer Dampfdruck (Mittel)	Temperatur	Dauer der Beobachtung
0,6791 g	5 mm	0,271	4,59°	17 Tage
		0,286	3,45	15 „
		0,255	4,06	33 „
		0,254	8,41	45 „
		0,295	14,05	28 „
4,8663 „	10 „	0,263	4,59	17 „
		0,257	3,45	15 „
		0,267	4,06	33 „
		0,294	8,41	45 „
		0,302	14,82	67 „
9,8298 „	15 „	0,274	4,59	17 „
		0,277	3,45	15 „
		0,276	4,06	33 „
		0,287	8,41	45 „
		0,305	14,82	67 „

1) W. Müller-Erzbach, Chem. Ber. **17.** p. 1420. 1884.
2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23.** p. 616. 1884.

Die Resultate sind, wie ich behauptet habe, unabhängig von der Menge der angewandten Substanz und in gewissen Grenzen von den Dimensionen der Versuchsröhren. Bei der Verwendung der geringsten Menge von 0,6791 g zeigt sich nach 32 Tagen eine kleine Abnahme im Dampfdruck, die vielleicht auf den durchschnittlich grösseren Abstand der später zerlegten Partikel zurückzuführen ist und als Regel nicht angesehen werden kann, da sie in den beiden anderen Versuchsreihen nicht vorkommt. Mit steigender Temperatur wachsen die Werthe der relativen Spannung, was zwar Hr. Schulze nicht annimmt, aber doch und gerade nach der barometrischen Methode durch zahlreiche Versuche von Lescoeur und von Frowein bestätigt ist. Nach Frowein[1]) betragen beispielsweise für Chlorstrontium die relativen Dampfspannungen 26,4 bei 14,8° und 0,290 bei 20,3°, zeigen also eine ähnliche Zunahme, wie die vorstehenden Werthe. Ich selbst bin erst im Laufe meiner Untersuchung auf das Wachsen der relativen Dampfspannung geführt und habe gelegentlich darauf hingewiesen, dass sie in weiteren Temperaturgrenzen constant sind als aus den Versuchen von Debray hervorgeht, die Zunahme an sich halte ich für unzweifelhaft.

In einer früheren Arbeit hatte ich für $16^1/_2{}^0$ als relative Spannung des Zinkvitriols bei fast gleicher Versuchsanordnung den Werth 0,35 angegeben, es zeigt sich also bei einem wegen seiner Ungleichheiten schwer zu bestimmenden Salze zwischen zwei von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Messungen nach meiner Methode eine geringere Abweichung, als sie nach der barometrischen Messung beispielsweise für den Kupfervitriol gefunden sind, selbst wenn man unter den Beobachtungen nur die sich am nächsten stehenden von Lescoeur und Frowein berücksichtigt.

Hr. Schulze hat dann mit nicht pulverisirten, aber zerbrochenen Krystallen weitere Beobachtungen angestellt, die unter sich ähnlich übereinstimmende, aber von den ange-

1) Frowein, Zeitschr. phys. Chem. 1. p. 12. 1887.

führten Reihen in einem gewissen Grade abweichende Werthe ergeben, und schliesst daraus auf die Unzuverlässigkeit meiner Messungsmethode. Diese Abweichungen haben aber doch mit der Methode gar nichts zu thun, sie werden durch den Unterschied im Dampfdruck verursacht, welcher von dem sich zerlegenden Salze ausgeht; es ist dabei die Verschiedenheit der Substanz mit der Verschiedenheit der Methode verwechselt. Jedenfalls ist durch nichts bewiesen, dass kein Druckunterschied dabei vorkommt, und was sollte es sonst sein? Dass innerhalb gewisser Grenzen Unterschiede bei verschiedenen Krystallen vorkommen, habe ich selbst wiederholt und speciell noch für Zinksulfat mitgetheilt. Bei derselben Substanz erwiesen sich aber, von allem abgesehen, auch nach den Versuchen von Hrn. Schulze in allen Fällen die Resultate constant, und damit ist die Brauchbarkeit meiner Methode erwiesen. Die thatsächlich vorkommenden Druckunterschiede infolge der Zerlegung auch chemisch gleichartig verbundener Gruppen kommen eben bei meiner Methode der Reihe nach zum Vorschein, während sie die barometrischen Messungen bekanntlich zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen und unmöglich machen können. Die Beobachtungen nach der Geschwindigkeit der Verdampfung sind zeitraubend, aber sie geben einen so genauen Einblick in die Natur der Verbindungen, wie er durch barometrische Messungen nicht annähernd zu erreichen ist. Das blose Auffinden der Stellen von wechselnder Dampfspannung ist nach der Verdunstungsmethode meistens sehr bequem.

Betreffs der Folgerungen aus meinen Beobachtungen ist zu beachten, dass für den Hinweis auf die Constitution einer Verbindung nur die discontinuirlichen Abnahmen im Dampfdruck von Belang sind und nicht die absolute Grösse desselben. Um jedoch das Verhältniss jener Grösse für verschiedene Salze thunlichst genau zu finden, wende ich dieselben möglichst gleichartig als Pulver an, und bin der Meinung, dass sie dann gewöhnlich den der chemischen Verbindung eigenthümlichen Dampfdruck jedenfalls annähernd beobachten lassen, weil sie ihn während der vollständigen physikalischen

Umwandlung beim Schmelzen unverändert beibehalten, wie durch meine und durch barometrische Messungen für mehrere Salze nachgewiesen ist. Die von mir behaupteten sprungweisen Abnahmen der Dampfspannung werden von Hrn. Schulze angezweifelt, während sie doch an den von mir bezeichneten Stellen beim Kupfervitriol und beim phosphorsauren Natron von Lescoeur und von Debray auch durch barometrische Messung festgestellt sind. Er muss diese Bestimmungen also ebenfalls verwerfen.

Da beim Zinksulfat der Dampfdruck sich beim Verdunsten des zweiten Wassermolecüls stark verändert, so wurde ich auf eine Aenderung der Constitution an jener Stelle hingewiesen und stellte deshalb einen Versuch an mit der aus Wasserdampf und dem entwässerten Salze erhaltenen Verbindung, das gewöhnlich von mir angewandte Mittel, um Veränderungen in der chemischen Anziehung zu erkennen. Ich fand jetzt genau an jener Grenze die Abnahme des Dampfdrucks und damit die frühere Meinung bestätigt. Hr. Schulze hat diesen besonders wichtigen Versuch nicht wiederholt, er unterscheidet nur das letzte Wassermolecül und erklärt den ihm wie mir früher nach der Dissociation gebliebenen Rest des zweiten Wassermolecüls durch die völlig unbewiesene Annahme, dass in diesem Stadium der Entwässerung das Zinksulfat plötzlich durch seine vorher nicht bemerkte hygroskopische Eigenschaft das Wasser nicht entweichen lässt. In einem der von mir untersuchten Fälle wären dabei 9 Proc. vom Gewichte des Salzes an Wasser zurückgehalten, also bedeutend mehr, als die durch ihre starke Absorption bekannte Thonerde in ganz trockener Luft behält. Weshalb salpetersaurer Kalk oder Strontian, Manganchlorür, Bariumhydroxyd u. s. w. unter gleichem Umständen nicht hygroskopisch wirken, wird ausserdem nicht erklärt. Die Auffassung von Hrn. Schulze über den Dissociationsvorgang und die Folgerungen daraus ist demnach ebenso unhaltbar, wie der Angriff auf meine Methode. Dass ich vorsichtigerweise aus einigen Gliedern einer einzelnen von mir mitgetheilten Versuchsreihe mit einer bestimmten Art der Krystalle vom Zinkvitriol eine weitere Scheidung der Wassermolecüle

nicht gefolgert habe, wird von Hrn. Schulze andererseits als unberechtigt hingestellt, obgleich seine eigenen Beobachtungen die Zweckmässigkeit meiner Vorsicht bestätigen. Ich nehme erst dann einen Unterschied in der Constitution als erwiesen an, wenn bedeutende Druckänderungen an derselben Stelle sich regelmässig wiederholen, und musste mich bei der wahrgenommenen und mitgetheilten Verschiedenheit im Verhalten des Zinksulfates von verschiedener Darstellung mit den allen gemeinsamen Eigenschaften begnügen.

Weshalb ich nach Hrn. Schulze bei dem von mir gefundenen Magnesiumsalz $MgSO_4 + 6H_2O$ neben der Angabe über die vor mir beobachteten Verbindungen von gleicher Zusammensetzung noch die einer Verschiedenheit zweier Modificationen hätte machen sollen, ist mir nicht verständlich, da es doch nur darauf ankam, die anderweitig beobachtete Existenz des gefundenen Complexes hervorzuheben.

Der von Hrn. Schulze für seine Beobachtungen benutzte Raum war seiner gleichmässigen Temperatur wegen sehr geeignet, und ebenso halte ich die beschriebene Anordnung der Versuche im allgemeinen für eine zweckmässige, nur wird infolge des Abschliessens des Trockenraumes durch eine Glocke beim Abheben derselben während des Einbringens der Röhren in den Versuchsraum zu viel feuchte Luft eingelassen, die das Austreten von Wasserdampf aus dem Salze einige Zeit hindert. Ausserdem ist mir aufgefallen, dass in den Vergleichsröhren das Wasser nicht immer in thunlichst gleichem Abstande von der Oeffnung gehalten ist, ein Fallen um einige Millimeter bedingt nach der angegebenen Länge der Röhren einen Versuchsfehler von ebensoviel Procenten. Infolge dieses von Hrn. Schulze selbst erwähnten Mangels sind die verdampften Wassermengen wiederholt den durch die Temperatur bedingten Spannungen nur unvollkommen proportional, ohne dass auch grössere Barometerschwankungen die Abweichungen erklären könnten. In den letzten unverhältnissmässig grossen Zahlen für die Verdunstung auf p. 213 der genannten Abhandlung liegt ausserdem jedenfalls irgend ein Versehen vor. Ich habe an meinen Vergleichsröhren mit ziemlich weiten Kugeln eine Marke angebracht.

der die Wasseroberfläche immer ganz nahe bleiben muss. So hält sich die Wasserverdunstung dem Dampfdruck proportional, und ich konnte mit solchen Röhren die mittlere Zimmertemperatur nach Zehntelgraden ebenso genau bestimmen, wie es durch sechsmalige Thermometerablesung an einem Tage möglich war. Für Wärmeschwankungen von 11 bis 16° habe ich es wiederholt erprobt und setze für weitere Temperaturgrenzen die Beobachtungen noch fort, es wird sich nur fragen, ob die Zunahme der Diffusionsconstante mit der Erhöhung der Temperatur nicht eine Aenderung in der Genauigkeit veranlasst.

Bei den Versuchen mit Salzlösungen kommt es vor, wie ich bei dieser Gelegenheit hinzusetzen will, dass beim ruhigen Stehen des Gefässes die oberste Schicht der Lösung durch Verdunstung salzhaltiger wird als die unteren. Der Dampfdruck nimmt dadurch entsprechend ab, und man erhält für den einen Versuch einen zu kleinen Spannungswerth, der jedoch durch grössere der folgenden wieder ausgeglichen wird. Der durchschnittliche Verlauf der Verdunstung ist deshalb ein normaler und stimmt mit der barometrisch gemessenen überein, doch konnten wenigstens bei der Lösung des Chlormagnesiums auch schon die ersten Abweichungen durch geringe Bewegungen des Gefässes oder schwache vorübergehende Erwärmung vermieden werden. Setzen sich aus gesättigten Lösungen Krystalle über der Flüssigkeit an die Wand der Röhren ab, so muss der Versuch als unbrauchbar abgebrochen werden, weil die Wasserverdunstung zu stark wird. Ebenso ist jede Glasröhre als unbrauchbar zu verwerfen, bei welcher das destillirte Wasser die Wände andauernd höher als gewöhnlich benetzt, ein Fall, der mir schon zweimal vorgekommen ist.

XXII. *Zur Höhe der Wolken; von W. Kohlrausch.*

In der Nacht vom 15. auf den 16. Juni d. J. um $12^1/_2$ Uhr bemerkte ich [1]) etwas rechts unter dem Polarstern bei völlig klarem Himmel einen weissen leuchtenden schmalen Streifen tief am Horizont. Die Erscheinung war so hell in der mondlosen Nacht, dass sie deutlich Schatten warf. Vom Dachboden des Hauses, das nach Norden ganz frei liegt, erkannte ich durch das Opernglas blendend hell beschienenes, feines, unregelmässig vertheiltes Streifengewölk. Der Horizont selbst war dunkel, und zwischen ihm und dem hellen Gewölk lag ein lebhaft rother Streif. Ich merkte mir die anfängliche Lage, Höhe und Breite der Erscheinung genau nach einigen Merkmalen an entfernten Gebäuden und verfolgte dieselben noch bis etwa 2 Uhr. Die Helligkeit nahm langsam zu, und das offenbar von der Sonne beleuchtete Gewölk schien sich nach oben und nach Osten auszubreiten. Am anderen Morgen konnte ich feststellen, dass die grösste Helligkeit um $12^h\,30^m$ etwa 3^0 über dem Horizont beobachtet war, und die horizontal gemessene Breite der Erscheinung zu Anfang etwa 8 bis 10^0 betragen hatte.

Die Rechnung, welche im vorliegenden Falle ziemlich sichere Resultate liefern muss, ergibt, dass das beobachtete Gewölk, um am 15. auf 16. Juni $12^h\,30^m$ nachts 3^0 über dem Horizont von Hannover aus im Sonnenlichte gesehen zu werden, mindestens 60 km von der Erdoberfläche entfernt sein musste und seinen Standort etwa über Götaborg in Schweden hatte.

In den letzten Jahren konnte man häufig um die gleiche Jahreszeit noch zwischen 10 und 11 Uhr nachts ähnliche Erscheinungen ziemlich hoch am Himmel wahrnehmen, und es ist mehrfach die Frage aufgeworfen worden, um was es sich hier handele. Man hat vielfach an fein vertheilte staubartige Materie gedacht, vielleicht kosmischen Ursprungs,

1) Die Erscheinung ist, wie aus Zeitungen hervorgeht, auch anderweitig gesehen worden.

vielleicht herrührend von den grossen vulkanischen Ausbrüchen der letzten Jahre. Dem Aussehen nach unterscheidet sich aber die Erscheinung nach keiner Richtung von gewöhnlichem, hochschwebendem Streifengewölk. Die deutlichen Windstreifen verschiedener Richtung, welche fast immer und am 15. auf 16. Juni sehr scharf ausgeprägt zu sehen waren, weisen zweifellos darauf hin, dass es sich einfach um Nebel- oder um Eisgebilde handelt, welche nicht lange zuvor an der Grenze zweier Luftströmungen verschiedener Richtung gebildet sind.

Dass die Nachtbeleuchtung hoher Wolken immer nur etwa von Ende Mai bis Ende Juli beobachtet worden ist, erklärt sich wohl, ohne die gelegentlich gemachte Annahme periodischer Wanderung der Erscheinung, am einfachsten daraus, dass in den anderen Monaten die Sonne nachts für unsere Breiten zu tief steht.

Es ist ja möglich, dass die besprochenen Wolken, die man erst seit einigen Jahren bemerkt hat, den erwähnten vulkanischen Ausbrüchen entstammen, welche wahrscheinlich auch die prachtvollen Himmelsfärbungen des Jahres 1884 verursachten. Aber dass es Wassergebilde sind, welche je nach Strömung und Temperatur der höchsten Luftschichten sich condensiren und wieder vergast werden, und nicht staubartige Materie, welche seit Jahren suspendirt, jedenfalls schon in der ganzen Atmosphäre vertheilt sein müsste, und daher niemals die für Neugebilde so charakteristischen Windstreifen bilden könnte, scheint mir ausser Frage zu sein.

Hannover, 20. Juni 1887.

Berichtigungen.

In den Tabellen p. 781 und 782 ist nach L überall 0,0000 statt 0,000, p. 781 Z. 11 v. o. 0,000 034 0 statt 0,000 034 35 zu setzen und Z. 13 u. 14 v. u. 0,000 010 83 und 0,000 009 76 mit einander zu vertauschen.

Bd. XXXI. (du Bois.) Die auf p. 945, 949, 951 und 952 vorkommenden x sind durch $\varkappa$ zu ersetzen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

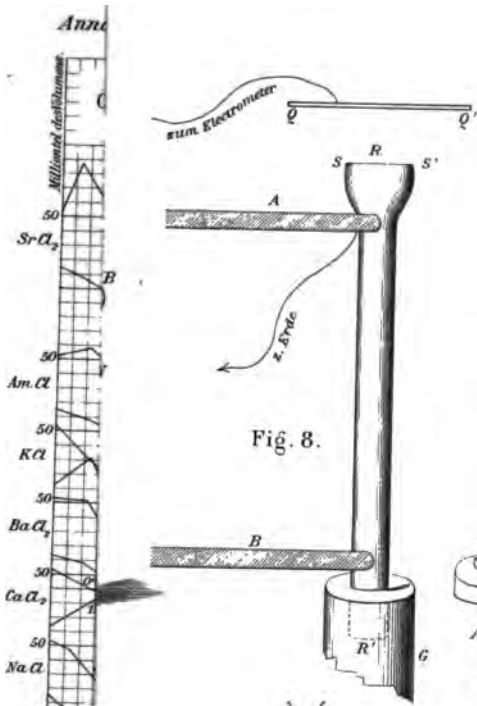


Fig. 8.

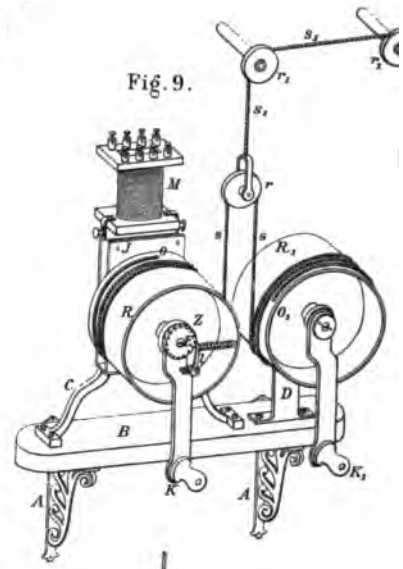


Fig. 9.

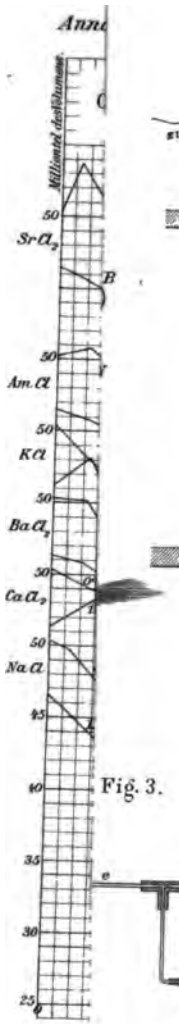
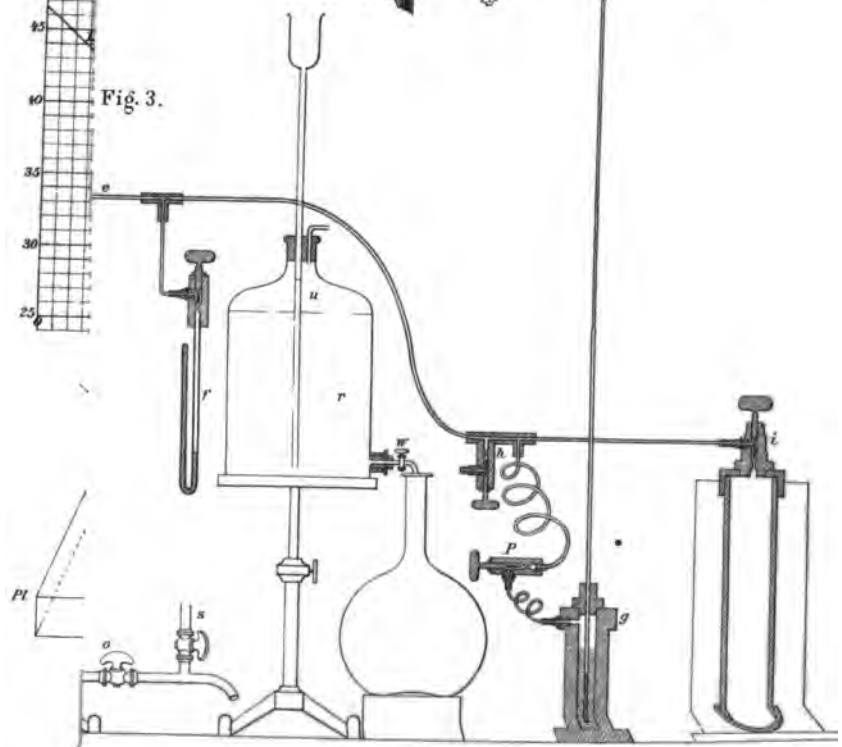


Fig. 3.



Pfeiffer Fig. 9.

Lith. Anst. v. C. Kirsch

[redacted]

Fig. 5.

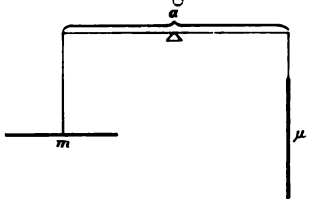


Fig. 9.

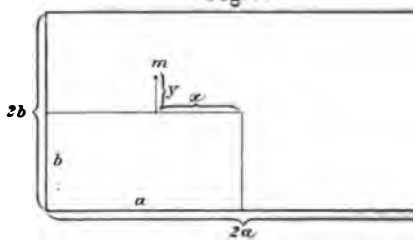


Fig. 11.

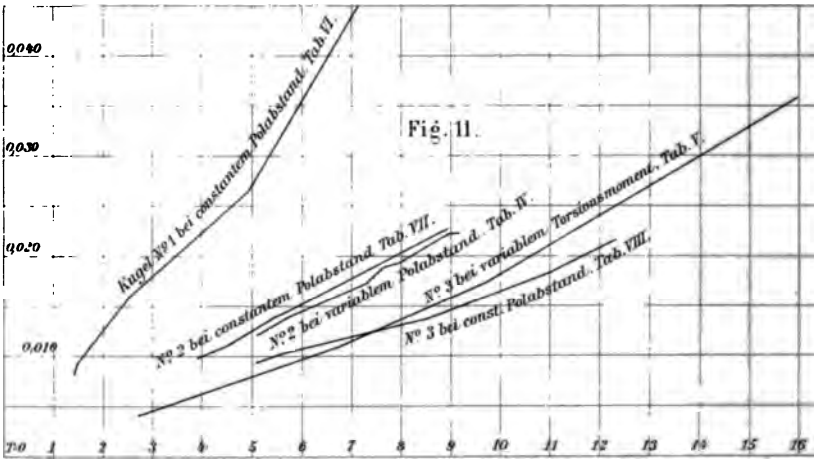


Fig. 13.

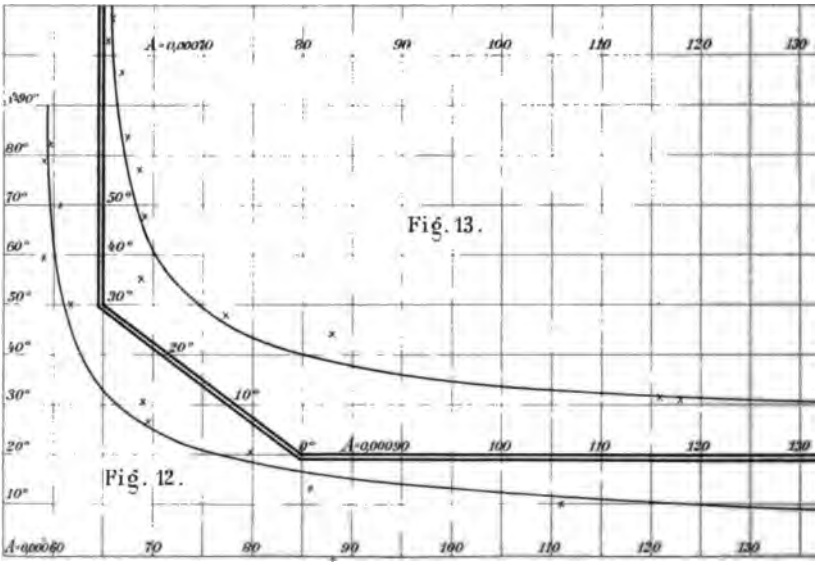
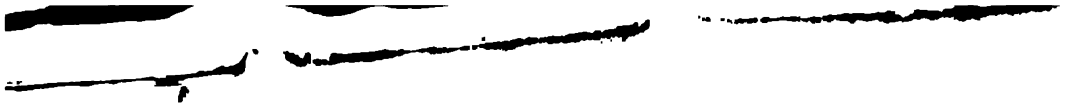
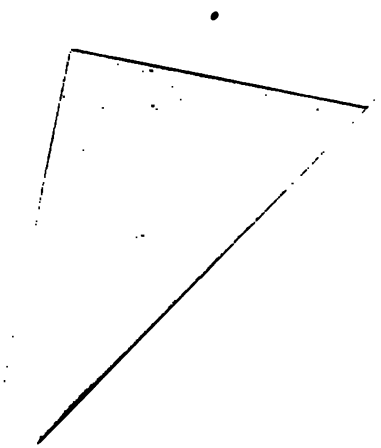


Fig. 12.



PHYSICS

530.5
A613
V.31
1887

1439